

DARSTELLUNG
NEUER PEROXOVERBINDUNGEN
DER SECHSTEN HAUPTGRUPPE

von

PAUL BORNMANN

1961

DARSTELLUNG NEUER PEROXOVERBINDUNGEN

DER SECHSTEN HAUPTGRUPPE

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Paul Bornmann

aus Augsburg

1961



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt

2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1957 bis Februar 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrtem Lehrer,

Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt,
möchte ich an dieser Stelle für die mir jederzeit bereitwillig erteilten Ratschläge und für die bei der Durchführung der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln danke ich gleichzeitig dem Vorstand unseres Instituts,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg
sehr herzlich.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0008

Inhaltsübersicht

A. Geschichtlicher Rückblick	1
B. Aufgabenstellung	5
C. Beschreibung der Ergebnisse	7
I. Peroxosäuren des Schwefels	7 (66)
1. Versuche zur Darstellung einer Peroxosulfoxylsäure	7 (66)
1) Schwefeldioxid-Phenylmagnesiumbromid und Tertiär-Butylhydroperoxid	7 (66)
2) Schwefeldioxid-Propylmagnesiumbromid und Sauerstoff	7 (66)
2. Versuche zur Darstellung einer diperoxo-thioschwefligen Säure	8 (67)
3) Dischwefeldichlorid und Wasserstoffperoxid	8 (67)
3. Versuche zur Darstellung einer peroxoschwefligen Säure	8 (68)
4) Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid ohne Lösungsmittel	10 (68)
5) Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid in Ätherlösung	10 (68)
6) Versuch der Darstellung von Ammoniumperoxosulfit	12 (70)
7) Versuch der Darstellung von Pyridiniumperoxosulfit	14 (71)
8) Oxydation einer Natriumhydrogensulfitlösung	15 (72)
9) Schwefeldioxid und Methylhydroperoxid	16 (72)
10) Schwefeldioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid	17 (72)
11) Schwefeldioxid und Natriumperoxid	17 (72)
12) Chloroschweflige Säure und Wasserstoffperoxid	18 (72)
13) Chloroschwefligsäureisobutylester und Wasserstoffperoxid	19 (73)
14) Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxid	19 (73)
15) Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium in Eisessig	20 (74)
16) Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium in Äther	21 (75)
17) Chloroschwefligsäureisobutylester und Acetoxim	21 (76)

4. Versuche zur Darstellung einer diperoxo-schwefligen Säure	22 (76)
18) Thionylchlorid und Wasserstoffperoxid	22 (76)
19) Thionylchlorid und Methylhydroperoxid	23 (77)
20) Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid	24 (77)
21) Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid-natrium	25 (78)
22) Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid-aluminium	27 (79)
5. Versuche zur Darstellung einer Diperoxo-monoschwefelsäure	27 (80)
23) Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid	27 (80)
24) Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid in Äther	28 (80)
25) Sulfurylchlorid und Natriumperoxid	32 (83)
26) Sulfurylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid	33 (83)
6. Versuche zur Darstellung einer Diperoxo-dischwefelsäure	33 (83)
27) Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid	33 (83)
28) Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid in Äther	34 (83)
II. Peroxosäuren des Selens	35 (84)
7. Darstellung der peroxoselenigen Säure	35 (84)
29) Selen und Ammoniumperoxodisulfat	35 (84)
30) Selendioxid und Wasserstoffperoxid	36 (84)
31) Wasserstoffperoxid und selenige Säure	38 (84)
32) Autoxydation einer Natriumselenitlösung	38 (85)
33) Selendioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid	39 (86)
34) Selendioxid und Natriumperoxid	39 (86)
35) Chloroselenigsäureäthylester und Wasserstoffperoxid	40 (86)
36) Seleninylchlorid und Wasserstoffperoxid	40 (86)
8. Darstellung der Peroxomonoselensäure	41 (87)
37) Selentrioxid und Wasserstoffperoxid	41 (87)
38) Selentrioxid und Wasserstoffperoxid in Essigsäureanhydrid	43 (88)
39) Darstellung von Pyridiniumperoxoselenat	44 (88)

40) Selentrioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid	45 (88)
41) Selentrioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid in Essigsäureanhydrid	45 (89)
42) Selentrioxid und Natriumperoxid	46 (89)
43) Selensäure und Wasserstoffperoxid	46 (90)
44) Selensäure und Wasserstoffperoxid in Wasser	47 (90)
45) Selensäure und Wasserstoffperoxid in Äther	47 (91)
46) Anreicherung der Peroxomonoselensäure	48 (92)
47) Selensäure und Tertiär-Butylhydroperoxid	49 (92)
48) Selensäure und Natriumperoxid	52 (93)
49) Kaliumselenat und Wasserstoffperoxid	52 (93)
50) Selensäuremethylester und Wasserstoffperoxid	53 (93)
51) Nitrosylselensäure und Wasserstoffperoxid	53 (94)
52) Chloroselensäure und Wasserstoffperoxid	54 (94)
9. Versuche zur Darstellung einer Peroxodiselensäure	57 (95)
53) Chloroselensäure und Wasserstoffperoxid	57 (95)
54) Versuch zur Darstellung eines Urotropinderivates	58 (96)
III. Peroxosäuren des Tellurs	59 (96)
10. Versuche zur Darstellung einer peroxotellurigen Säure	59 (96)
55) Tellur und Ammoniumperoxodisulfat	59 (96)
56) Tellurdioxid und Wasserstoffperoxid	60 (97)
57) Tellurige Säure und Wasserstoffperoxid	60 (97)
58) Tellurtetrachlorid und Wasserstoffperoxid	61 (97)
11. Darstellung der Peroxomonotellursäure	61 (97)
59) Tellurtrioxid und Wasserstoffperoxid	61 (97)
60) Tellurtrioxid und Natriumperoxid	62 (97)
61) Ortho-Tellursäure und Wasserstoffperoxid	62 (98)
62) Kaliumtellurat und Wasserstoffperoxid	62 (98)
63) Bariumperoxomonotellurat und Schwefelsäure	63 (98)
64) Kaliumperoxomonotellurat am Ionenaustauscher	63 (99)
D. Experimenteller Teil	65
a) Beschreibung der Versuche	65
Die Seitenzahlen des Versuchsteiles sind bereits beim Abschnitt C (eingeklammert) angegeben.	

b) Darstellung der Ausgangsstoffe	100
1) Bereitung von 100 %igem Wasserstoffperoxid	100
2) Darstellung von Methylhydroperoxid	101
3) Darstellung von Tertiär-Butylhydroperoxid	102
4) Darstellung von Chloroschwefligsäureisobutylester	103
5) Darstellung von Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium	104
6) Darstellung von Chloroschwefligsäureäthylester	104
7) Darstellung von Tertiär-Butylhydroperoxidaluminium	105
8) Darstellung von Disulfurylchlorid	105
9) Darstellung von Chloroselenigsäureäthylester	105
10) Darstellung von Selentrioxid	106
11) Darstellung von Selentrioxid-Pyridin	106
12) Darstellung von wasserfreier Selensäure	106
13) Darstellung von Kaliumselenat	107
14) Darstellung von Selensäuremethylester	107
15) Darstellung von Tellurtetrachlorid	107
16) Darstellung von Tellurtrioxid	108
17) Darstellung von Kaliumtellurat	108
 c) Analytische Verfahren	 109
1) Nachweis von peroxoschwefliger Säure	109
2) Qualitative Nachweisreaktionen	110
3) Bestimmung von Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid	113
4) Bestimmung von Schwefelsäure in Äther	113
5) Bestimmung von Tertiär-Butylhydroperoxid	113
6) Quantitative Bestimmung von Peroxosäuren	114
 E. Zusammenfassung	 115
 F. Literaturverzeichnis	 125

A. Geschichtlicher Rückblick

Nach dem System der Schwefelsäuren nach M.SCHMIDT ¹⁾ sind theoretisch folgende Peroxosäuren der sechsten Hauptgruppe denkbar (E = Element der sechsten Hauptgruppe):

	$\text{EO}_n + \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \text{EO}_n + \text{H}_2\text{O}_2$
SO	$\begin{array}{c} \text{HSOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxosulfoxylsäure	$\begin{array}{c} \text{HOSSOOH} \end{array}$ Diperoxothioschweflige Säure
SO ₂	$\begin{array}{c} \text{HOSOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxoschweflige Säure	$\begin{array}{c} \text{HOSOOSOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Peroxodischweflige Säure
SO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HOSOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxomonoschwefelsäure	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HOSOOSOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Peroxodischwefelsäure
SO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HOSSOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Diperoxoschwefelsäure	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HOSSOOSOOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Triperoxodischwefelsäure
SeO ₂	$\begin{array}{c} \text{HOSeOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxoselenige Säure	$\begin{array}{c} \text{HOSeOOSeOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Peroxodiselenige Säure
SeO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HOSeOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxomonoselensäure	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HOSeOOSeOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Peroxodiselensäure
TeO ₂	$\begin{array}{c} \text{HOTeOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxotellurige Säure	$\begin{array}{c} \text{HOTeOOTeOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Peroxoditellurige Säure
TeO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HOTeOOH} \\ \text{O} \end{array}$ Peroxomonotellursäure	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HOTeOOTeOH} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ Peroxoditellursäure

Bisher konnten davon jedoch nur die Peroxomonoschwefelsäure, in unreiner Form ihr Ammonium-, Kalium- und Aniliniumsalz, ferner die Peroxodischwefelsäure mit ihren Alkali- und Schwermetallsalzen und das Kaliumsalz der frei noch unbekannten Peroxomonotellursäure dargestellt werden.

1879 H.Berthelot ²⁾

Darstellung der Peroxodischwefelsäure durch Elektrolyse mäßig konzentrierter Schwefelsäure.

1891 H.Marshall ³⁾

Darstellung reiner Peroxodisulfate durch Elektrolyse von Alkalisulfaten.

1898 H.Caro ⁴⁾

Bei der Zersetzung der Peroxodischwefelsäure entsteht Peroxomonoschwefelsäure.

1901 H.Mengers ⁵⁾

Die anodische Oxydation von 13-40%iger Selensäure liefert in geringer Ausbeute Peroxodiselensäure. Diese Angaben werden in der neueren Literatur stark angezweifelt und widerlegt.

1901 L.M.Dennis, O.W.Brown ⁶⁾

Bei der Elektrolyse einer konzentrierten Kaliumselenatlösung, die etwas freie Selensäure enthält, soll das stark verunreinigte Kaliumperoxodiselenat entstehen. Dieses Ergebnis konnte jedoch von L.M.DENNIS und J.P.KOLLER ⁷⁾ nicht reproduziert werden.

1903 E.Mulder ⁸⁾

Bei der dreitägigen Elektrolyse einer gesättigten Silberselenatlösung wurden keine Peroxoselenverbindungen erhalten.

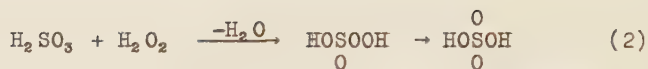
1910 J.D'Ans, W.Friederich ⁹⁾

Darstellung reiner Peroxomonoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure durch Umsetzung von Chloroschwefelsäure mit Wasserstoffperoxid.

- 1912 J.D'Ans, W.Friederich ¹⁰⁾
Darstellung von Ammonium-, Kalium- und Aniliniumperoxomonosulfat.
- 1923 F.Fichter, K.Humpert ¹¹⁾
Kaliumsulfat liefert in wässriger Lösung mit Fluor Kaliumperoxodisulfat.
- 1923 R.R. Le G.Worsley, H.B.Baker ¹²⁾
Ein fälschlicherweise als Selentrioxid bezeichnetes Produkt wurde mit Chlorwasserstoff zur vermeintlichen Chloroselensäure umgesetzt, die mit verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen eine Peroxodiselsäurelösung ergeben sollte. Als einzigen Beweis für die Existenz dieser Verbindung führten die Autoren die Blaufärbung an, die sich beim Versetzen des Reaktionsproduktes mit einer alkoholischen Benzidinlösung ergab. In der neueren Literatur ¹³⁾ wurden diese Angaben widerlegt. Das durch Ozon aus einer Lösung von Selen in Seleninylchlorid gefällte Pulver ist nicht Selentrioxid, sondern Selen-dioxid. Die daraus mit Chlorwasserstoff gebildete fahlgelbe Lösung ist eine Lösung des Systems $\text{SeO}_2\text{-HCl}$ (G.F.HOFFMANN, V.LENHER ¹⁴⁾ und J.MEYER, A.PAWLETTA ¹⁵⁾). Auf Grund der Ergebnisse der eigenen vorliegenden Arbeit ist die Blaufärbung der alkoholischen Benzidinlösung wahrscheinlich auf die Bildung von peroxosele-niger Säure zurückzuführen:



- 1949 E.Montignie ¹⁶⁾
Darstellung von Kaliumperoxomonotellurat aus Kalium-tellurat und Perhydrol.
- 1952 J.Halperin, H.Taube ¹⁷⁾
Wie Untersuchungen mit isotoopenmarkiertem Wasserstoffperoxid ergaben, entsteht bei der Umsetzung von schwefliger Säure mit Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt die peroxoschweflige Säure:

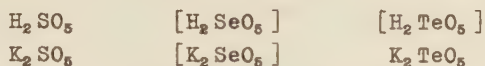


1960 G.Mitra, G.H.Cady ¹⁸⁾

Bei der Fluorierung von Selendioxyd oder Seleninylchlorid erhält man neben anderen Produkten Bis-(pentafluorselen)-peroxyd $\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$.

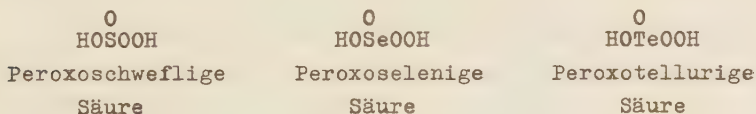
B. Aufgabenstellung

Bei der Betrachtung der bereits bekannten (nicht eingeklammerten) Peroxoverbindungen der sechsten Hauptgruppe fällt auf, daß sowohl entsprechende Verbindungen des Schwefels als auch des Tellurs beständig sind, während das Zwischenglied K_2SeO_5 bzw. H_2SeO_5 noch nicht dargestellt wurde:



Es ist nun aber nicht einzusehen, wieso gerade eine Peroxomonoselenensäure nicht beständig sein soll, zumal ja die Beständigkeit der Peroxoverbindungen vom Schwefel zum Tellur hin offenbar zunimmt (Kaliumperoxomonotellurat bildet sich ohne weiteres aus Kaliumtellurat und Wasserstoffperoxid, eine Reaktion, die beim Schwefel überhaupt nicht oder nur in verschwindend geringem Maße stattfindet).

Die Hauptaufgabe vorliegender Arbeit war die Darstellung der Peroxomonoselenensäure. Daneben sollte aber auch noch versucht werden, die freie noch unbekannte Peroxomonotellursäure aus ihrem Kaliumsalz darzustellen. Fernerhin sollte auch noch die Bildungsmöglichkeit von Peroxosäuren untersucht werden, in denen das Zentralatom in der Oxydationsstufe +4 vorliegt:



Infolge des stark reduzierenden Charakters der Gruppierung der schwefligen Säure wird die peroxoschweflige Säure, wenn überhaupt, nur in wasserfreier Form existieren können. Die Bildung der beiden anderen Säuren liegt aber eher im Bereich der Möglichkeit, da selenige und tellurige Säure in wässriger Lösung von Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur nicht merklich oxydiert werden. Erst in der Siedehitze beginnt langsam die Oxydation zur Stufe des sechswertigen Selens bzw. Tellurs einzusetzen.

C. Beschreibung der Ergebnisse

I. Peroxosäuren des Schwefels

1. Versuche zur Darstellung einer Peroxosulfoxylsäure

Versuch 1

Schwefeldioxid-Phenylmagnesiumbromid und

Tertiär-Butylhydroperoxid

Ein Derivat der Peroxosulfoxylsäure wurde auf folgendem Wege angestrebt:

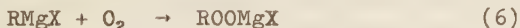


Die Reaktion verlief nicht in der gewünschten Weise. Das Tertiär-Butylhydroperoxid oxydierte den Schwefel bis zur Stufe des Sulfats.

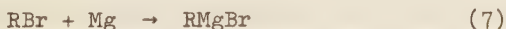
Versuch 2

Schwefeldioxid-Propylmagnesiumbromid und Sauerstoff

Bei tiefen Temperaturen (-70°C) lassen sich Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Sauerstoff ¹⁹⁾ umsetzen:



Es waren folgende Umsetzungen geplant:



Das ausreagierte Gemisch enthielt noch überschüssiges Schwefeldioxid-Propylmagnesiumbromid. Es konnte kein Vorliegen einer Peroxogruppe festgestellt werden.

2. Versuche zur Darstellung einer diperoxythioschwefligen Säure

Versuch 3

Dischwefeldichlorid und Wasserstoffperoxid

Es waren folgende Umsetzungen geplant:

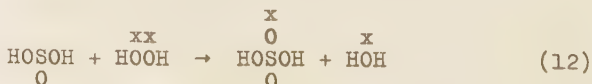


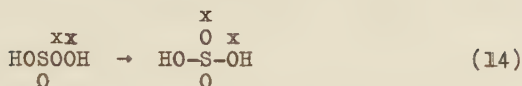
Bei der Reaktion fiel ein Niederschlag aus, der zur Hauptsache aus Pyridiniumsulfat und Pyridiniumchlorid bestand, ferner wurden sowohl im Niederschlag als auch im Filtrat Thiosulfat, aber keine Peroxogruppen gefunden. Das weist darauf hin, daß das Wasserstoffperoxid quantitativ zur Oxydation von Dischwefeldichlorid zu Sulfat und Thiosulfat aufgebraucht wurde.

3. Versuche zur Darstellung einer peroxoschwefligen Säure

Allgemeine Grundlagen

Einen ersten Hinweis auf die Existenz einer peroxoschwefligen Säure erbrachten J. HALPERIN und H. TAUBE¹⁷⁾. Sie setzten schweflige Säure mit Wasserstoffperoxid $\text{H}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$ um. Dabei konnten sie feststellen, daß der Sauerstoff-18 völlig in die Schwefelsäure eingebaut wurde. Sie schlossen daraus, daß bei der Oxydation peroxoschweflige Säure als Zwischenprodukt auftreten muß. Die Reaktion verläuft also nicht nach Gleichung (12), sondern nach den Gleichungen (13) und (14).



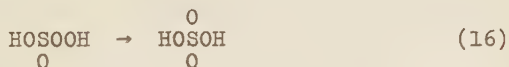


Eine Bestätigung dieser Versuche kann in den Arbeiten von E.R.S.WINTER und H.V.A.BRISCOE ²⁰⁾ sowie in den Arbeiten von A.G.DAVIES und R.FELD ²¹⁾ gesehen werden. Sucht man in der anorganischen Chemie nach Verbindungen, die der peroxoschwefligen Säure ähneln, so kann auf folgende bereits bekannte Säuren ²²⁾ verwiesen werden:

HNO₃ peroxosalpetrige Säure und H₃PO₄ peroxophosphorige Säure. Als erstes sollte versucht werden, wasserfreies Schwefeldioxid mit 100 %igem Wasserstoffperoxid umzusetzen:



Die dabei eventuell entstehende peroxoschweflige Säure H₂SO₄ ist isomer mit der normalen Schwefelsäure H₂SO₄. Es wird schwierig sein, diese peroxoschweflige Säure zu fassen, da sie sich wahrscheinlich sehr leicht in einer intramolekularen Redoxreaktion in Schwefelsäure umwandelt:

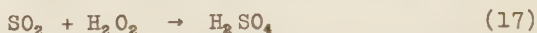


Dies würde bedeuten, daß insgesamt betrachtet Wasserstoffperoxid oxydierend auf Schwefeldioxid wirkt. In wässriger Lösung wird diese Oxydation auch ohne weiteres rasch vonstatten gehen. Andere Verhältnisse liegen aber vermutlich im nichtwässrigen Medium vor. Laut Angaben in der Literatur ²³⁾ wirkt wasserfreies Schwefeldioxid kaum reduzierend. So lösen sich z.B. Brom oder Jod ohne Reaktion in flüssigem Schwefeldioxid.

Versuch 4

Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid ohne Lösungsmittel

Bei diesem Versuch wurden 100 %iges Wasserstoffperoxid und wasserfreies Schwefeldioxid bei der Temperatur der flüssigen Luft ohne Lösungsmittel miteinander vereinigt. Bei Erwärmen trat bei etwa -45°C Reaktion ein, wobei das Schwefeldioxid vom Wasserstoffperoxid zu Schwefelsäure oxydiert wurde:



Es ist bei diesem Versuch natürlich schwer zu erkennen, ob nicht doch als Zwischenprodukt peroxoschweflige Säure gebildet wurde. Alle Analysen wurden in wässriger Lösung ausgeführt, in einem Medium also, in dem die Umlagerung der peroxoschwefligen Säure zu Schwefelsäure nach Gl.(16) vermutlich sofort stattfand. Es sei darauf hingewiesen, daß solche Versuche nicht ungefährlich sind, da es sich bei 100 %igem Wasserstoffperoxid und wasserfreiem Schwefeldioxid um eine hochbrisante Mischung handelt, bei deren Umsetzung eine beträchtliche Reaktionswärme frei wird. Es ist weiterhin noch zu berücksichtigen, daß 100 %iges Wasserstoffperoxid für sich bereits eine Substanz darstellt, die oft völlig unberechenbar infolge katalytischer Einflüsse (Staub aus der Luft, Alkalispuren aus dem Glas) einen explosiven Zerfall erleidet. 100 %iges Wasserstoffperoxid übertrifft sowohl hinsichtlich der Sprengwirkung als auch auf Grund seiner Unberechenbarkeit an Gefährlichkeit noch Nitroglyzerin.

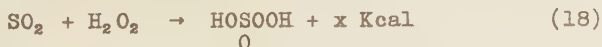
Versuch 5

Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid in Ätherlösung

Laut Literatur ²⁴⁾ ist Wasserstoffperoxid in ätherischer Lösung beständiger als in wässriger Lösung, so daß man also verdünnte Lösungen von Wasserstoffperoxid in Äther ohne weiteres bereiten kann. Allgemein ist über die Gefährlichkeit

von Lösungen von Wasserstoffperoxid in organischen Lösungsmitteln ²⁵⁾ zu sagen, daß Explosionsgefahr eigentlich nur dann besteht, wenn Wasserstoffperoxid in großem molarem Überschuß vorhanden ist, so daß sein aktiver Sauerstoff ausreicht, einen erheblichen Teil der C- und H-Atome des Lösungsmittels zu oxydieren. Im Gegensatz zu solchen hochbrisanten Mischungen sind nach den bisherigen Erfahrungen Lösungen, in denen die organische Komponente in großem Überschuß vorliegt, als relativ harmlos anzusehen. Allerdings explodierte im Verlaufe dieser Arbeit einmal eine ätherische Wasserstoffperoxidlösung von etwa 10 % Konzentration, die schon etwa 30 Minuten bei -78°C gestanden war, bei derselben Temperatur ohne weiteren äußeren Einfluß plötzlich mit furchtbarer Gewalt. Die Angabe, daß Wasserstoffperoxid in ätherischer Lösung beständiger als in wässriger Lösung sein soll, bezieht sich also wohl auf die Tatsache, daß Wasserstoffperoxid in wässrigen Lösungen einem dauernden langsamen Zerfall unterliegt. Wenn aber irgendwelche katalytischen Einflüsse vorliegen, dann wird sich wohl eine Wasserstoffperoxid-Ätherlösung als weit gefährlicher erweisen wie eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung. In der Literatur ²⁶⁾ findet sich ferner ein Hinweis darauf, daß wasserfreies Wasserstoffperoxid und Schwefeldioxid in Äther als Lösungsmittel schon bei tiefer Temperatur zu Schwefelsäure reagieren. Die ausgeführten Versuche zeigten folgende Resultate:

1. Die Reaktion von Schwefeldioxid mit Wasserstoffperoxid in ätherischer Lösung setzte bei etwa -60°C ein. Es wurden beträchtliche Wärmemengen frei.
2. Quantitative Analysen ergaben, daß Schwefeldioxid von Wasserstoffperoxid quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert wurde.
3. Beim Eintragen des ausreagierten Gemisches in Formalin konnte keine peroxoschweflige Säure nachgewiesen werden.
4. Es können folgende Reaktionen ablaufen:





Beim Eintragen des ausreagierten Gemisches in Wasser wurde nur der Wert der Hydratationswärme gefunden, was den Schluß zuläßt, daß die Oxydation zu Schwefelsäure bereits in der Ätherlösung stattgefunden hat. Diese Theorie wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Wärmetönung y auf jeden Fall größer als x ist. Es kann also wohl die peroxoschweflige Säure als Zwischenprodukt auftreten, als Endprodukt erhält man aber in einer Ätherlösung stets Schwefelsäure.

Versuch 6

Versuch der Darstellung von Ammoniumperoxosulfit

Wie die bisherigen Versuche zeigten, ist die peroxoschweflige Säure bei Raumtemperatur nicht beständig. Es ist aber durchaus möglich, daß sie sich bei tiefen Temperaturen bildet oder zumindestens in einem Gleichgewicht mit Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid vorliegt:



Die Verschiebung dieses Gleichgewichtes und die Stabilisierung dieser Säure gelingt vielleicht durch Salzbildung. Als nahe-
liegend erweist sich hier die Darstellung des Ammoniumsalzes. Im Prinzip wurden eine ätherische Schwefeldioxidlösung mit einer ätherischen Wasserstoffperoxidlösung bei -78°C zusammen-
gegeben und in diese Lösung 30 Minuten lang ein langsamer Am-
moniakstrom eingeleitet, so daß die Temperatur nicht über -60°C stieg. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Es fiel ein, je nach den Versuchsbedingungen, weißes bis gelbes Salz aus. Die gelbe Farbe des Salzes, die auch von M.GOEHRING ²⁷⁾ beschrieben wurde, ist vermutlich der Bildung von Ammoniumamidosulfit $\text{NH}_2\text{S}(\text{O})\text{ONH}_4$ zuzuschreiben.

2. Setzte man Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid im Mol-verhältnis 1:1 an, so bildete sich als Endprodukt bei Raumtemperatur Ammoniumsulfat. Verwendete man einen Überschuß von Wasserstoffperoxid, so wurde Ammoniumhydrogenperoxid NH_4OOH mitgefällt. Dieses in der Literatur ^{28,29)} beschriebene weiße Salz vom Smp. $+24,5^\circ\text{C}$ fällt stets aus, wenn man in eine Wasserstoffperoxid-Ätherlösung Ammoniak einleitet.

3. Liegt in dem gewonnenen Salz wirklich Ammoniumperoxosulfit vor, so ist es vielleicht möglich, beim Eintragen des festen Salzes in eine bekannte Menge Kaliumpermanganatlösung und Rücktitration derselben mit Oxalsäurelösung, einen Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung festzustellen. Diese Theorie folgt aus der Annahme, daß Kaliumpermanganat in der Lage ist, die Gruppierung der schwefligen Säure schneller zu oxydieren als dies Wasserstoffperoxid vermag. Natürlich würde dann auch noch zusätzlich das Wasserstoffperoxid mit der Kaliumpermanganatlösung reagieren. Es konnte aber kein Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung festgestellt werden. Das erhaltene Salz war also Ammoniumsulfat.

4. Würde das Salz Ammoniumperoxosulfit sein, so müßte es sich beim Eintragen in Wasser in Ammoniumsulfat umwandeln, wobei eine beträchtliche Wärmemenge in Freiheit gesetzt würde:



Es konnte aber nur eine schwache negative Wärmetönung gemessen werden, wobei es sich fast genau um die Lösungswärme von Ammoniumsulfat handelte.

Versuch 7

Versuch der Darstellung von Pyridiniumperoxosulfit

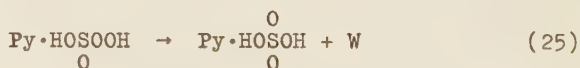
Es wurde auch bei diesem Versuch eine Verschiebung des Gleichgewichtes der Gleichung (22) durch die Bildung des Pyridiniumsalzes beabsichtigt:



Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Reaktion in Ätherlösung:

Die bei -78°C vereinigten ätherischen Lösungen von Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid wurden bei -78°C tropfenweise mit einer Pyridin-Ätherlösung versetzt. Der dabei ausfallende weiße Niederschlag war Pyridiniumsulfat. Die gesamte Reaktionswärme (Bildung des Salzes und Oxydation zu Sulfat) wurde bei einer Temperatur von -78°C bis -60°C frei. Die erhaltene negative Lösungswärme des ausgefallenen Niederschlages entsprach der Lösungswärme von Pyridiniumsulfat. Pyridiniumperoxosulfit würde sich unter starker positiver Wärmetönung in Wasser lösen, da ja dann in Wasser folgende Umsetzung ablaufen würde:



2. Zusatz von SO_2 -Pyridin zu H_2O_2 -Pyridin:

Die Vereinigung fand unter Rühren bei -78°C statt. Der ausfallende weiße Niederschlag war Pyridiniumsulfat, das beträchtliche Mengen Wasserstoffperoxid absorbiert enthielt, obwohl im Filtrat noch überschüssiges Schwefeldioxid gelöst war. Da das SO_2 -Pyridin praktisch immer zu einem Überschuß an H_2O_2 -Pyridin gelangte, absorbierte das ausfallende Pyridiniumsulfat größere Mengen an Wasserstoffperoxid und entzog dieses dann der Reaktion mit dem Schwefeldioxid, obwohl am Schluß (vor der Filtration) das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt wurde. Quantitative Bestimmungen ergaben, daß die im

Filtrat verbliebene Menge Schwefeldioxid genau der Menge des im Niederschlag adsorbierten Wasserstoffperoxids entsprach.

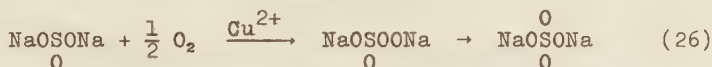
3. Zusatz von H_2O_2 -Pyridin zu SO_2 -Pyridin:

Es wurde genau wie im zweiten Abschnitt gearbeitet, nur daß man diesmal das Wasserstoffperoxid zu dem Schwefeldioxid gab, so daß während der Reaktion nie ein Überschuß an Wasserstoffperoxid auftrat. Bei diesem Versuch war der ausfallende weiße Niederschlag reines Pyridiniumsulfat, während das Filtrat noch einen geringen Überschuß an Schwefeldioxid aufwies.

Versuch 8

Oxydation einer Natriumhydrogensulfitlösung

Dieser Versuch besitzt wenig Erfolgsaussichten, da die peroxoschweflige Säure in Wasser nicht beständig sein wird. Es könnte aber trotzdem sein, daß die Autoxydation einer Sulfitlösung über folgendes Zwischenprodukt führt:



1. Autoxydation in saurer bzw. neutraler Lösung:

5g Natriumhydrogensulfid wurden in 200 ml Wasser gelöst und eine Spur sehr verdünnter Kupfersulfatlösung zugesetzt. Sulfitionen werden in Gegenwart geringer Kupfersalzmengen (10^{-7} mol·l⁻¹) autoxydabel ³⁰). Vor allem in neutraler und alkalischer Lösung soll laut Literatur Oxydation zu Sulfat und Dithionat erfolgen. Durch diese Lösung wurde nun während 50 Stunden ein getrockneter und gereinigter Luftstrom gesaugt. Es konnten keine Anzeichen für die Bildung eines Salzes der peroxoschwefligen Säure entdeckt werden. Ein weiterer Versuch, bei dem man die Natriumsulfidatlösung mit einem Essigsäure-Natriumacetat-Puffer versetzte und ebenfalls 50 Stunden Luft durchsaugte, verlief ebenfalls negativ.

2. Oxydation in alkalischer Lösung:

Es ist vielleicht möglich, daß die peroxoschweflige Säure in alkalischer Lösung beständiger ist. 1g Natriumhydrogensulfit wurde in 20 ml 2n-NaOH gelöst und mit mehreren Tropfen Perhydrol versetzt. Durch Zusatz einer Jodlösung wurde festgestellt, daß Natriumsulfit noch im Überschuß vorhanden war. Dann wurde zu der Lösung Formalin und Titanylsulfat gegeben. Es konnte keine Gelbfärbung festgestellt werden. Ein anderer Teil der alkalischen Lösung wurde vor dem Formalin-Titanylsulfat-Zusatz rasch angesäuert und nach zwei Sekunden mit Natronlauge im Überschuß versetzt. Auch hier konnte keine peroxoschweflige Säure nachgewiesen werden. Letzterer Versuch wurde in Anlehnung an die Darstellung der peroxosalpetrigen Säure ²²⁾ gemacht, bei der man Lösungen von Natriumnitrit und Wasserstoffperoxid kurz ansäuert und dann gleich wieder alkalisch macht. Die peroxosalpetrige Säure bildet sich in saurer Lösung, ist aber nur in alkalischer Lösung beständig.

Versuch 9

Schwefeldioxid und Methylhydroperoxid

Es wurde hier die Bildung folgender Verbindung angestrebt:



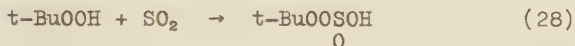
Da das Methylhydroperoxid schwierig darzustellen, hochexplosiv und stoßempfindlich ist und außerdem, auf die Haut gebracht, Entzündungen und tiefe Brandwunden hervorruft, wurden nur wenige Versuche damit ausgeführt. Beim Einleiten von Schwefeldioxid in Methylhydroperoxid bei 0°C wurden als Reaktionsprodukte Methanol und Schwefelsäure erhalten. Außerdem entstand in beträchtlichen Mengen Ozon (Geruch und KJ-Stärke-Papier), ein Reaktionsprodukt, das schon in der Literatur ³¹⁾ beschrieben wurde. Die peroxoschweflige Säure oder ein Derivat derselben konnte nicht gefunden werden. Es kann beim Umgang mit größeren Mengen Methylhydroperoxid gar nicht genug Vorsicht empfohlen

werden ³¹⁾, da irgendwelche nicht sicher vorhersehbare Ursachen zur Explosion führen können. Man vermeide vor allem rauhe und scharfkantige Oberflächen.

Versuch 10

Schwefeldioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Das Ziel dieser Umsetzung war die Darstellung folgender Verbindung:



Die Ätherlösungen beider Stoffe wurden bei -78°C vereinigt und dann das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei wurde das Schwefeldioxid zu Schwefelsäure oxydiert. Eine Peroxosäure ließ sich nicht nachweisen. Als weiteres Reaktionsprodukt entstand Tertiär-Butanol, das sich teilweise mit der Schwefelsäure veresterte.

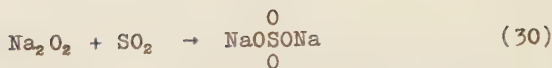
Versuch 11

Schwefeldioxid und Natriumperoxid

In der Literatur ³²⁾ findet sich ein Hinweis darauf, daß Natriumperoxid und Schwefeldioxid bei Raumtemperatur und besonders bei noch höherer Temperatur stürmisch miteinander zu Natriumsulfat reagieren. Es sollte die Möglichkeit der Bildung von Natriumperoxosulfit als Zwischenprodukt untersucht werden:



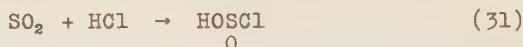
Wie der Versuch ergab, reagieren die beiden Substanzen bei tiefer Temperatur nicht miteinander. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fand unter Feuererscheinung eine heftige Reaktion statt. Die Reaktionswärme war so groß, daß die Falle dabei zersprang. Als Reaktionsprodukt konnte neben unverändertem Natriumperoxid nur Natriumsulfat gefunden werden:



Versuch 12

Chloroschweflige Säure und Wasserstoffperoxid

Laut Literatur ³³⁾ reagieren Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid nicht miteinander, sondern bilden nur eine Additionsverbindung. Die chloroschweflige Säure ist also noch nicht bekannt. Es kann aber angenommen werden, daß ein Gemisch von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff wie chloroschweflige Säure reagiert:



So liegt hier vielleicht eine Möglichkeit vor, die peroxoschweflige Säure darzustellen:



Die bei -78°C vereinigten Ätherlösungen von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff wurden mit einer ätherischen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Dabei konnten folgende Feststellungen getroffen werden:

1. Die Reaktion setzte bei einer Temperatur von etwa -60°C ein.
2. Das Freiwerden von Reaktionswärme in Abhängigkeit von der Zeit glich vollkommen der von Versuch 5, die Reaktion lief also so ab, als ob man nur Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid in Äther vereinigt hätte. Würde die Reaktion nach Gleichung (32) verlaufen, so würde man eine andere Reaktionswärme erhalten.
3. Als Reaktionsprodukt konnte nur Schwefelsäure gefunden werden. Es waren keine Anzeichen von gebildeter peroxoschwefliger Säure zu erkennen.

Versuch 13

Chloroschwefligsäureisobutylester und Wasserstoffperoxid

Bei dieser Umsetzung könnte ein Ester der peroxoschwefligen Säure entstehen:

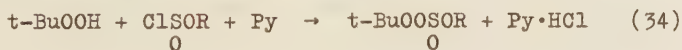


Dieser Peroxoschwefligsäureisobutylester besitzt durch die organische Gruppe vielleicht eine etwas größere Stabilität als die bisher angestrebte peroxoschweflige Säure. Zu der auf -78°C gekühlten Ätherlösung von Chloroschwefligsäureisobutylester wurde unter Rühren eine Ätherlösung von Wasserstoffperoxid und Pyridin zugetropft. Der ausfallende Niederschlag bestand aus Pyridiniumsulfat, Pyridiniumchlorid und einer Additionsverbindung von Chloroschwefligsäureisobutylester an Pyridin. Das Vorhandensein eines Derivates der peroxoschwefligen Säure konnte nicht festgestellt werden. Das erhaltene Filtrat enthielt noch eine geringe Menge Chloroschwefligsäureisobutylester.

Versuch 14

Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxid

Es wurde folgende Umsetzung angestrebt:



Diese Substanz dürfte noch stabiler sein als die bei Versuch (13) angestrebte Verbindung. Bei -78°C wurde Tertiär-Butylhydroperoxid in Pyridin aufgelöst und bei derselben Temperatur der Chloroschwefligsäureisobutylester zugesetzt. Dabei trat ein Niederschlag auf, den man abfiltrierte und getrennt von dem erhaltenen Filtrat untersuchte. Der Niederschlag bestand aus Pyridiniumchlorid. Im Filtrat waren keine Peroxogruppen mehr nachzuweisen, vielmehr fand sich darin eine reduzierend wirkende organische Verbindung. Bei der Destillation

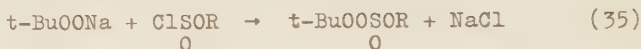
des Filtrates im Wasserstrahlvakuum konnte ein Schwefligsäure-dibutylester isoliert werden. Es wurde nicht genauer untersucht, ob es sich um Di-tert.-Butylsulfit oder um Di-iso-Butylsulfit handelte.

Versuch 15

Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-

Butylhydroperoxidnatrium in Eisessig

Es war folgende Umsetzung geplant:



Die beiden Stoffe wurden in Eisessig aufgelöst und die erhaltenen Lösungen bei 0°C vereinigt, der Chloroschwefligsäureisobutylester wurde vorgelegt. Dabei konnte folgendes festgestellt werden:

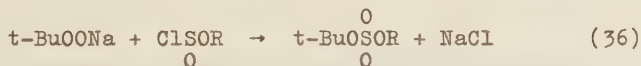
1. Es fiel ein weißer Niederschlag von reinem Natriumchlorid aus. Da Natriumchlorid auch in Eisessig etwas löslich ist, konnte nur etwa die Hälfte der theoretisch geforderten Menge als Niederschlag erhalten werden.
2. Das Filtrat enthielt neben gelöstem Natriumchlorid etwas von überschüssig vorhandenem Chloroschwefligsäureisobutylester. Oben angeführtes Derivat der peroxoschwefligen Säure konnte nicht gefunden werden. Vielmehr fand sich im Filtrat nach Wasserzusatz Schwefelsäure.
3. Eine Reaktion, bei der der Chloresther zur Stufe des sechswertigen Schwefels oxydiert wird, dürfte ohne Zweifel mit größerer Wärmetönung ablaufen als die Reaktion nach Gl.(35). Die gefundene Wärmetönung von $87,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ kommt näher an die Oxydationswärme des vierwertigen zum sechswertigen Schwefel heran (siehe Gl.20).

Versuch 16

Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-

Butylhydroperoxidnatrium in Äther

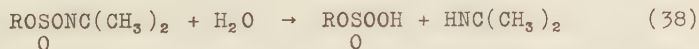
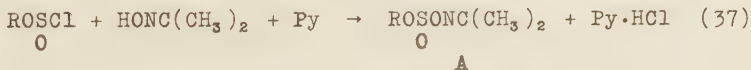
Das Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium wurde in Äther aufgeschlämmt und unter Rühren eine Lösung von Chloroschwefligsäureisobutylester in Äther bei -78°C zugetropft. Unter dauerndem Rühren wurde dann schrittweise die Temperatur erhöht. Mit steigender Temperatur wurde immer mehr vom Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium durch Natriumchlorid ersetzt. Bei Raumtemperatur bestand der Niederschlag schon zu über 90 % aus Natriumchlorid. Während das Filtrat noch überschüssigen Chloroschwefligsäureisobutylester und Schwefelsäure enthielt, ließ sich im Niederschlag noch Peroxid neben Chloridion nachweisen. Dies weist darauf hin, daß der Umsatz nicht quantitativ erfolgte. Die Reaktion lief vermutlich wie folgt ab:



Versuch 17

Chloroschwefligsäureisobutylester und Acetoxim

Es waren folgende Umsetzungen geplant:



Die Reaktionen nach Gl.(37) und Gl.(38) sind bereits in der Literatur ^{34,35)} beschrieben.

Unter gutem Rühren wurde bei -4°C die Auflösung von Chloroschwefligsäureisobutylester in Äther zu der Lösung von

Acetoxim und Pyridin in Äther zufließen lassen. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, den man abfiltrierte. Das Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum vom Äther befreit und der Rückstand der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Der Niederschlag bestand aus reinem Pyridiniumchlorid. Die bei der Destillation erhaltene Flüssigkeit besaß die Zusammensetzung der Verbindung A, so daß die Reaktion nach Gl.(37) abgelaufen war. Die Vorgänge nach Gl.(38) und Gl.(39) konnten jedoch nicht reproduziert werden. Es war auch nicht ohne weiteres einzusehen, daß sich hier durch einfache Hydrolyse bzw. Alkoholyse eine Peroxogruppe bilden sollte.

In weiteren Reaktionen (siehe Diplomarbeit) wurden Chlorschwefligsäureäthylester mit Acetoxim und Chlorschwefligsäureisobutylester mit Cyclohexanonoxim umgesetzt, in beiden Fällen konnte bei der anschließenden Hydrolyse bzw. Alkoholyse kein Anzeichen der Bildung eines Peroxoderivates entdeckt werden.

4. Versuche zur Darstellung einer diperoxoschwefligen Säure

Versuch 18

Thionylchlorid und Wasserstoffperoxid

Thionylchlorid könnte mit Wasserstoffperoxid folgendermaßen reagieren:



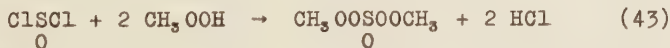
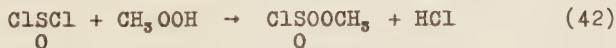
Es wurde versucht, die entstehenden Säuren bei tiefer Temperatur als Ammoniumsalze abzufangen. Die auf -78°C abgekühlten Ätherlösungen wurden vereinigt und dann mit trockenem Ammoniak gesättigt. Den Ammoniakstrom leitete man so langsam ein, daß die Temperatur nicht über -50°C anstieg. Die in Äther unlöslichen Ammoniumsalze fielen als weißer Niederschlag aus, den

man bei tiefer Temperatur (Kühlung der Fritte) abfiltrierte. Der Niederschlag enthielt: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HO_2 und $(\text{SONH})_x$. Das Vorkommen dieser Verbindungen ließ sich verstehen wenn man annahm, daß die Reaktionspartner bei der tiefen Temperatur nicht vollständig miteinander reagierten, so daß noch freies Wasserstoffperoxid und Thionylchlorid vorhanden war, die sich dann beide mit Ammoniak umsetzten. Die Auflösung des Niederschlages in Wasser ergab mit Titanylsulfat eine Gelbfärbung, die nach etwa 15 Minuten wieder verschwand, was vielleicht auf die langsam ablaufende Hydrolyse des Sulfinimids zurückzuführen war. Da die Fällung mit Ammoniak nicht vollständig war, konnte man auch im Filtrat noch Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und überschüssiges Thionylchlorid finden. Weder im Niederschlag noch im Filtrat konnten Anzeichen für die Bildung einer diperoxoschwefligen Säure gefunden werden. In einem weiteren Versuch wurde Pyridin zur Salzbildung verwendet. Auch hier trat Oxydation zum sechswertigen Schwefel auf. Es konnte kein Diperoxosulfit gefunden werden (siehe Diplomarbeit).

Versuch 19

Thionylchlorid und Methylhydroperoxid

Es war folgende Umsetzung geplant:

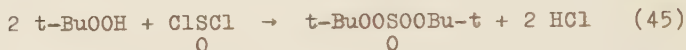


Beide Substanzen wurden in je 50 ml Pyridin gelöst und die Lösungen bei -40°C zusammengegeben. Die Thionylchloridlösung wurde vorgelegt. Es fiel ein gelblicher Niederschlag aus. Daraufhin wurde auf Raumtemperatur erwärmt und abfiltriert. Der Niederschlag bestand aus Pyridiniumsulfat. Im Filtrat fand sich überschüssiges Thionylchlorid. Bei der Reaktion wurde das Methylhydroperoxid quantitativ reduziert. Es konnte kein Anzeichen der Bildung einer Peroxosäure festgestellt werden.

Versuch 20

Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Die Umsetzung kann zu folgenden Produkten führen:



1. Vermischung ohne Lösungsmittel:

Die Reaktion setzte bei der Temperatur des Schmelzpunktes von Thionylchlorid (-104°C) ein. Wurde die Falle nicht weiter gekühlt so erwärmte sich das Gemisch bis $+50^{\circ}\text{C}$.

2. Messung der Lösungswärme des Reaktionsproduktes:

Man vereinigte die beiden Substanzen in Ätherlösung bei -78°C und erwärmte auf Zimmertemperatur. Dann wurde die Lösung mit Wasser gemischt und die Reaktionswärme gemessen. Die freige-wordene Wärmemenge von $40 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ entsprach in etwa der Summe der Lösungswärmen von 1 Mol H_2SO_4 ($20,4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und von 2 Mol HCl ($34,8 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dies ließ den Schluß zu, daß die Oxydation vom vier- zum sechswertigen Schwefel schon in der Ätherphase abgelaufen war, da man sonst eine größere Reaktionswärme finden müßte.

3. Untersuchung der entstehenden Stoffe:

Die Ätherlösungen wurden wieder bei -78°C vereinigt, auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene Lösung untersucht. Es ergab sich, daß nebst vorliegender Schwefelsäure und Salzsäure noch etwas Thionylchlorid im Überschuß vorhanden war. Bei der Destillation erhielt man nicht genauer untersuchte organische Substanzen (vermutlich Alkohole oder Ester). Ein Vorliegen der diperoxoschwefligen Säure oder deren Derivate konnte nicht bewiesen werden.

4. Reaktion mit Pyridin:

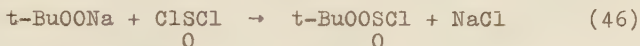
Es wurde versucht, die sich bildenden Verbindungen bei tiefer

Temperatur mit Pyridin abzufangen. Man löste das Thionylchlorid in 100 ml Äther, kühlte auf -78°C ab und fügte unter Umrühren die Lösung des Tertiär-Butylhydroperoxids und Pyridins in 100 ml Äther zu. Der ausfallende weiße Niederschlag wurde abfiltriert. Er bestand aus Pyridiniumsulfat und Pyridiniumchlorid. Im Filtrat fand sich überschüssiges Thionylchlorid. Ein Hinweis auf Verbindungen mit Peroxocharakter konnte weder im Niederschlag noch im Filtrat gefunden werden.

Versuch 21

Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium

Es waren folgende Umsetzungen geplant:



1. Reaktion in Ätherlösung:

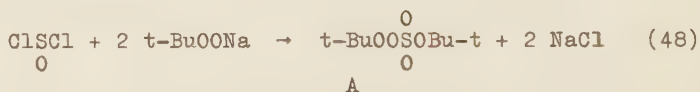
In Äther löst sich wohl das Thionylchlorid, nicht aber das Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium und das entstehende Natriumchlorid. Das Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium wurde mit 100 ml Äther versetzt, auf -78°C abgekühlt und unter stetem Rühren die Lösung von Thionylchlorid in Äther zugetropft. Darauf wurde auf Raumtemperatur erwärmt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Im Niederschlag waren Chlorid und Sulfat zu finden, es konnte kein Thionylchlorid, keine Peroxogruppen und kein Anzeichen für das Vorliegen einer diperoxoschwefligen Säure gefunden werden. Das Vorliegen von Natriumsulfat im Niederschlag war auf die Verunreinigung des Tertiär-Butylhydroperoxidnatriums mit Natriumhydroxid zurückzuführen, letzteres vereinigte sich mit einem Teil der entstehenden Schwefelsäure. Im Filtrat konnte neben organischen Verbindungen lediglich Schwefelsäure gefunden werden, Peroxogruppen oder Derivate der diperoxoschwefligen Säure waren nicht nachweisbar.

2. Quantitative Erfassung der Reaktion:

Es wurde wie unter Abschnitt 1 gearbeitet, nur daß man diesmal als Reaktionstemperatur 0°C wählte. Der erhaltene Niederschlag bestand zu 97,76 % aus Natriumchlorid, bei dem Rest handelte es sich um Natriumsulfat. Im Filtrat wurde die geforderte Menge Schwefelsäure gefunden, wobei zwei Methoden Anwendung fanden:

- a) Bestimmung der Menge Schwefelsäure im Äther durch Titration mit Pyridin-Äther.
- b) Bestimmung der Menge Schwefelsäure in wässriger Lösung durch Titration mit Natronlauge.

Man kann also annehmen, daß die Reaktion folgenden Verlauf genommen hat:



Die Verbindung A lag vielleicht noch als solche vor, sie war aber möglicherweise schon zerfallen.

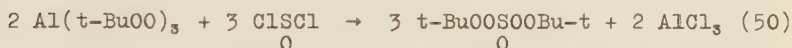
3. Reaktion in Eisessiglösung:

Das Lösungsmittel Eisessig hat den Vorteil, daß beide Reaktionspartner darin löslich sind, während das entstehende Natriumchlorid bei der Reaktion dann zum Teil ausfällt. Die Thionylchlorid-Eisessiglösung wurde vorgelegt und unter Umrühren bei -78°C die Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium-Eisessiglösung zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene weiße Niederschlag war reines Natriumchlorid. Derivate der diperoxoschwefligen Säure waren nicht entstanden. Das Filtrat enthielt neben einem kleinen Überschuß Thionylchlorid noch Sulfat und Chlorid. Es konnten auch hier keine Derivate der diperoxoschwefligen Säure nachgewiesen werden. Die Vakuum-Destillation des Filtrates ergab nicht näher untersuchte, zum Teil chlorhaltige organische Verbindungen, in denen ebenfalls keine Derivate einer diperoxoschwefligen Säure nachgewiesen werden konnten.

Versuch 22

Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxidaluminium

Die Reaktionen sollten folgenden Verlauf nehmen:



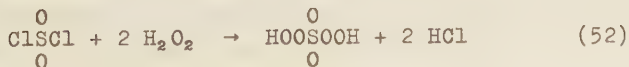
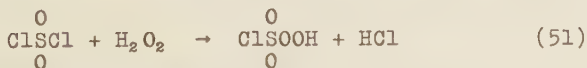
Als günstigstes Lösungsmittel für Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxidaluminium hat sich Dimethylformamid erwiesen, in dem gleichzeitig das entstehende Aluminiumchlorid nur wenig löslich ist. Es wurden Lösungen der beiden Stoffe in Dimethylformamid bereitet und unter Umrühren bei -78°C die Thionylchloridlösung zu der Tertiär-Butylhydroperoxidaluminiumlösung gegeben. Man fährt solange mit dem Zusatz fort, bis eine entnommene Probe einen Verbrauch an Jodlösung zeigte. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, es handelte sich um Aluminiumchlorid. Das Filtrat enthielt neben einem geringen Überschuß an Thionylchlorid noch Aluminiumchlorid und Sulfat. Das Vorliegen eines Derivates der diperoxoschwefligen Säure konnte nicht bewiesen werden. Die Reaktion verlief also anscheinend genauso wie die vorhergehenden Versuche mit dem Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium.

5. Versuche zur Darstellung einer Diperoxomonoschwefelsäure

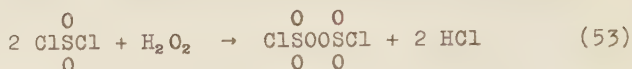
Versuch 23

Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid

Es wurde die Bildung folgender Verbindungen angestrebt:



Dabei durfte auch folgende Reaktion nicht außer acht gelassen werden:



So wurde erst vor kürzerer Zeit ³⁶⁾ das Peroxodisulfuryldifluorid $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ (allerdings auf einem anderen Wege) dargestellt. Beide Substanzen wurden bei -78°C in einer Falle vereinigt und die entstehenden Gase in einer Waschflasche, die mit $2n\text{-NaOH}$ gefüllt war, absorbiert. Darauf wurde stufenweise erwärmt und jedesmal die vorgelegte Natronlauge entnommen, um ihren Gehalt an Chlorid zu ermitteln.

Temperatur	Gefundene mg Cl	mg Cl insgesamt abgespalten	Umsatz in Prozenten
+20°C	4,0	4,0	0,06
+40°C	2,5	6,5	0,09
+60°C	6,3	12,8	0,18

Man sieht also, daß praktisch keine Reaktion stattgefunden hat. Einer weiteren Erhöhung der Temperatur stand die Explosionsgefahr des 100 %igen Wasserstoffperoxids entgegen. In einem weiteren Versuch wurden beide Substanzen in Essigsäureanhydrid gelöst und vereinigt. Es zeigte sich, daß bei $+20^\circ\text{C}$ noch keine Reaktion stattfand.

Versuch 24

Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid in Äther

Es konnten folgende Feststellungen getroffen werden:

1. Messung des entweichenden HCl:

Die Reaktion setzte bei etwa $+20^\circ\text{C}$ ein. Sie war von einer starken positiven Wärmetönung begleitet. Alles im Sulfurylchlorid enthaltene Chlor wurde als Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt. Diese Entwicklung von Chlorwasserstoff war

aber unabhängig von der Anwesenheit von Wasserstoffperoxid. Setzte man überhaupt kein Wasserstoffperoxid ein, so wurde ebenfalls alles Chlor als Chlorwasserstoff frei. Dies ließ darauf schließen, daß das Sulfurylchlorid mit dem Äther reagierte, wobei Chlorwasserstoff abgespalten wurde.

2. Sulfurylchlorid und Diäthyläther:

Größere Mengen der beiden Substanzen wurden bei +20°C bis +35°C miteinander umgesetzt. Dabei entstand neben Schwefelsäure eine organische Verbindung, bei der es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um einen ungesättigten Aldehyd handelte. Die genaue Natur der Verbindung konnte nicht erkannt werden, da sie eine große Neigung zur Polymerisation aufwies und deshalb schlecht destillierbar war. Auch war deswegen die Herstellung von Derivaten erschwert.

3. Beobachtung der Reaktionswärme:

Es wurde wieder ein Gemisch von Äther und Sulfurylchlorid umgesetzt und das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Fügte man dazu eine Auflösung von Wasserstoffperoxid in Äther, so trat eine starke Temperaturerhöhung auf. Dies ist ein Beweis dafür, daß die aus Sulfurylchlorid und Äther gebildete Verbindung mit dem Wasserstoffperoxid noch eine weitere Reaktion eingeht.

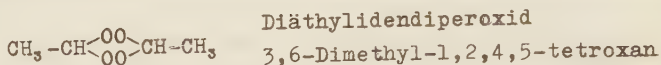
4. Verbrauch an Wasserstoffperoxid:

Das Wasserstoffperoxid wurde regelrecht zur Oxydation einer Substanz verbraucht. Setzte man das Molverhältnis $\text{SO}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ an, so wurden etwa 75 % des eingesetzten Wasserstoffperoxids umgesetzt.

5. Isolierung des Reaktionsproduktes:

Die beiden Substanzen wurden wieder in Ätherlösung miteinander zur Reaktion gebracht, das Reaktionsgut wurde dann im Wasserstrahlvakuum vom Äther befreit und anschließend ebenfalls bei 14 mm Druck auf +70°C erwärmt. An einem in der Apparatur befindlichen Kühlfinger schieden sich weiße Kristalle ab. Die Untersuchung der Substanz ergab vollkommene Übereinstimmung

mit der in der Literatur bereits beschriebenen Verbindung:



In der Literatur beschriebene Eigenschaften	Gefundene Eigenschaften
In Wasser unlöslich	In Wasser unlöslich
Molekulargewicht: 120,108	Molekulargewicht: 123
Stark explosiv ³⁷⁾	Stark explosiv
Hoher Dampfdruck ³⁸⁾	Hoher Dampfdruck
Löslich in org. Lösungsmitteln	Löslich in org. Lösungsmitteln
Stechender Geruch	Stechender Geruch
Smp. +63°C	Smp. +64,5°C

Eine Elementaranalyse durch Verbrennung konnte wegen der Gefährlichkeit der Substanz nicht durchgeführt werden, da selbst 4 mg der Verbindung das Verbrennungsrohr noch total zu zerkleinern vermögen ³⁹⁾. Um die Gefährlichkeit der Substanz zu demonstrieren, wurde ein Kristall von einigen mg Gewicht auf einen Tonteller gelegt und mit einem Spatel berührt. Die Substanz explodierte mit einem lauten scharfen Knall, wobei der Tonteller glatt durchschlagen wurde.

Einer Bestimmung der Peroxogruppe standen gewisse Schwierigkeiten im Wege. Erstens ist die Verbindung infolge ihrer 6-Ringstruktur ³⁷⁾ chemisch ziemlich beständig, zweitens ist sie in Wasser schwer löslich und drittens würde sie sehr schlechte Analysenwerte liefern, da sie einen hohen Dampfdruck besitzt und so zum größten Teil schon verdampft ist, bevor sie überhaupt mit einer anderen Substanz reagiert. In der Literatur wird die Verbindung als das reibungsempfindlichste und explosivste Peroxid beschrieben, das man bisher kennt. Die Detonation dieser Substanz erfolgt so heftig, daß große Teile der Verbindung gar nicht umgesetzt, sondern fortgeschleudert werden. Als im Rahmen dieser Arbeit die erhaltene Substanz untersucht wurde und ihre Gefährlichkeit noch nicht bekannt war,

ereignete sich eine schwerere Detonation. Kurz danach konnte man beim Auf- und Abgehen im Labor bei fast jedem Schritt eine Detonation hören. In der Literatur noch nicht erwähnt ist die oben genannte Darstellungsweise aus Diäthyläther, Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid. Diese Methode besitzt den Vorteil, daß man in relativ kurzer Zeit (1-2 Stunden) zu beliebigen Mengen der Substanz kommt. Wenn hier von beliebigen Mengen die Rede ist, so ist die Begrenzung des Ansatzes nach oben hin nur von der Waghalsigkeit des Experimentators abhängig. So konnten z.B. bei einem Ansatz 950 mg der Verbindung erhalten werden. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren nehmen einige Tage in Anspruch und lieferten bisher als höchste Ausbeute bei einem Ansatz 500 mg. Die Verbindung, bzw. ihr Polymeres, das Äthylidenperoxid $[\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OO}-]_x$, konnte bisher nach folgenden Methoden dargestellt werden:

1. Autoxydation von Diäthyläther ³⁷⁾
2. Acetaldehyd und Wasserstoffperoxid ^{37,40)}
3. Ungesättigte Äther und Wasserstoffperoxid

6. Ausschaltung von Fehlschlüssen:

- a) Das gefundene Diäthylidendiperoxid könnte auch aus dem verwendeten Äther stammen, der durch Autoxydation stets etwas polymeres Äthylidenperoxid enthält, das durch thermische Behandlung Diäthylidendiperoxid liefert.
 - b) Das erhaltene Peroxid könnte sich schon, was weniger wahrscheinlich ist, aus Diäthyläther und Sulfurylchlorid bilden.
 - c) Man kann sich auch denken, daß Wasserstoffperoxid allein mit Äther reagiert und so Diäthylidendiperoxid bildet.
- Alle diese Möglichkeiten wurden ausgeschlossen. Zur Entstehung des Diäthylidendiperoxids müssen die drei Substanzen Diäthyläther, Wasserstoffperoxid und Sulfurylchlorid vorhanden sein.

7. Katalytische Wirkung von Sulfurylchlorid:

Es kann durchaus angenommen werden, daß es sich bei der Darstellung von Diäthylidendiperoxid um eine Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxid und Äther handelt und daß Sulfurylchlorid dabei die Rolle eines Katalysators spielt. Eine Entscheidung

darüber kann durch Einsatz immer geringerer Mengen Sulfurylchlorid bei gleichzeitiger Ausbeutebestimmung des Diäthylidendiperoxids getroffen werden. Es konnte festgestellt werden, daß bei Verringerung der eingesetzten Menge Sulfurylchlorid auch die Ausbeute an Diäthylidendiperoxid zurückging. Setzte man 0,64 mMol Sulfurylchlorid (eine Menge die noch katalytisch wirken sollte) mit 58,2 mMol Wasserstoffperoxid um, so erhielt man überhaupt kein Peroxid mehr.

8. Zusammenfassung:

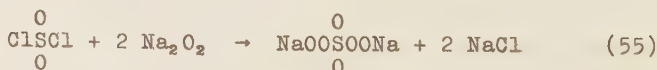
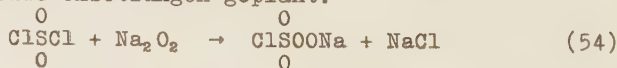
Man sieht also, daß diese Reaktion nicht durch das Sulfurylchlorid katalytisch beeinflußt wird, sondern daß das Sulfurylchlorid in die Reaktion eingeht und mit dem Äther eine Substanz liefert, die dann mit dem Wasserstoffperoxid zu Diäthylidendiperoxid reagiert.

Die ursprünglich beabsichtigte Darstellung von Diperoxomonoschwefelsäure wird sich also in Ätherlösung schlecht durchführen lassen, da die Reaktion hier einen ganz anderen Verlauf nimmt. Die innerhalb weniger Minuten verlaufende Umsetzung des sonst relativ stabilen Diäthyläthers zu Diäthylidendiperoxid, wird aller Wahrscheinlichkeit nach und auf Grund der vorhergehenden Versuche nicht durch eine als Zwischenprodukt auftretende Diperoxomonoschwefelsäure verursacht.

Versuch 25

Sulfurylchlorid und Natriumperoxid

Es waren folgende Umsetzungen geplant:



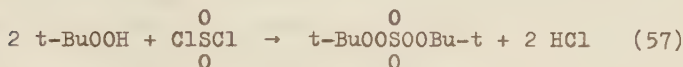
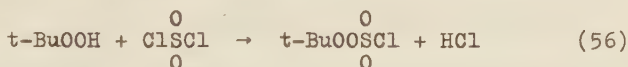
Sulfurylchlorid löst sich in Petroläther, während die Natriumsalze in Petroläther unlöslich sind. Findet eine Reaktion statt, so müßte der Chloridgehalt des Petroläthers abnehmen.

Selbst bei +62°C und einer Stunde Reaktionsdauer fand noch keine Umsetzung statt, der Chloridgehalt der Lösung veränderte sich praktisch nicht.

Versuch 26

Sulfurylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Vielleicht führt die Verwendung von organischen Hydroperoxiden zu besseren Reaktionsbedingungen:



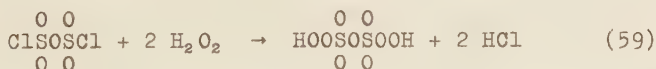
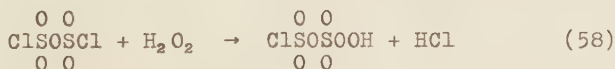
Schon bei etwa -70°C trat eine stürmische Reaktion ein, die zur Verkohlung des Reaktionsproduktes führte.

6. Versuche zur Darstellung einer Diperoxodischwefelsäure

Versuch 27

Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid

Disulfurylchlorid kann mit Wasserstoffperoxid folgendermaßen reagieren:



Die beiden Substanzen wurden bei -78°C vereinigt und die entstehenden Gase in eine Vorlage von verdünnter Natronlauge geleitet. Selbst bei +20°C wurde noch kein Chlorwasserstoff abgespalten. Disulfurylchlorid reagierte also ähnlich dem Sulfurylchlorid, es ging bei Raumtemperatur keine Reaktion mit

Wasserstoffperoxid ein. Es ist ja überhaupt eine allgemeine Regel, daß Säurechloride, die leicht mit Wasser reagieren, sich auch leicht mit Wasserstoffperoxid umsetzen, und umgekehrt ⁹⁾. So ist es zu verstehen, daß die träger mit Wasser reagierenden Säurechloride Sulfurylchlorid und Disulfurylchlorid auch mit Wasserstoffperoxid nicht ohne weiteres reagieren, im Gegensatz zu der Chloroschwefelsäure.

Versuch 28

Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid in Äther

Die beiden Substanzen wurden in je 50 ml Äther gelöst und bei -78°C vereinigt. Dann wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ungefähr bei +20°C die Reaktion einsetzte. Eine Probe des ausreagierten Gemisches wurde auf seinen Peroxidgehalt untersucht, 76 % des eingesetzten Wasserstoffperoxids waren bei der Reaktion verbraucht worden. Der Rest wurde bei 20 mm Druck auf +70°C erwärmt. Am Kühlfinger der Apparatur wurde wieder das Diäthylidendiperoxid abgeschieden, dessen Schmelzpunktbestimmung den Wert +65°C ergab. Disulfurylchlorid zeigte also gegenüber Wasserstoffperoxid das gleiche Verhalten wie Sulfurylchlorid.

II. Peroxosäuren des Selens

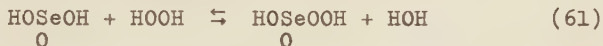
7. Darstellung der peroxoselenigen Säure

Allgemeines

Die selenige Säure wirkt schwächer reduzierend als die schweflige Säure und wird von Wasserstoffperoxid erst in der Siedehitze nach längerer Zeit zu Selensäure oxydiert ^{41,42)}:



Deshalb ist es durchaus möglich, daß im Molekül der selenigen Säure eine Peroxogruppe eingebaut werden kann:



Man erhält so die, vielleicht sogar in wässrigen Lösungen beständige, peroxoselenige Säure, die zur normalen Selensäure H_2SeO_4 isomer ist.

Versuch 29

Selen und Ammoniumperoxodisulfat

Der Zweck dieses Versuches ist die Auflösung von Selen in wässrigen Ammoniumperoxodisulfatlösungen:



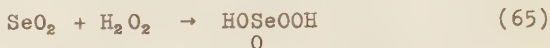
Frisch gefälltes Selen wurde sowohl bei +20°C als auch bei +100°C in einer konzentrierten Ammoniumperoxodisulfatlösung zu lösen versucht. Es gingen nur geringe Mengen Selen in Lösung. Der Gehalt der Lösung an Säure nahm nur unmerklich zu. Es wurden nur schwache Hinweise für die Bildung einer

peroxoselenigen Säure gefunden. Im Gegensatz zu diesen Versuchsergebnissen steht die Beobachtung, daß sich Tellur ohne weiteres in Ammoniumperoxodisulfatlösungen auflöst.

Versuch 30

Selendioxid und Wasserstoffperoxid

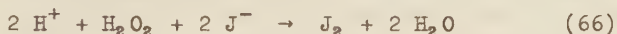
Es sollte folgende Reaktion untersucht werden:



Bei 0°C wurde fein gepulvertes Selendioxid allmählich in die berechnete Menge 100 %iges Wasserstoffperoxid eingetragen. Dabei trat unter leichter Abkühlung zunächst klare Auflösung des Selendioxids ein, daraufhin erhöhte sich erst die Temperatur. Trotz Kühlung war dabei eine kräftige Gasentwicklung feststellbar. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser aufgelöst. Die qualitativen Nachweise auf Peroxosäuren sprachen positiv an, vor allem wurde auch aus einer Kaliumbromidlösung Brom in Freiheit gesetzt. Die Reaktionsmischung setzte aus Kaliumjodid Jod in Freiheit. Um zu erkennen, ob das entstandene Jod der Bildung einer Peroxosäure zuzuschreiben war, wurde bei diesem Versuch und auch noch bei späteren Versuchen die Methode der Vergleichslösungen angewandt:

Es wurden Vergleichslösungen von genau der gleichen Konzentration bereitet wie sie in der Reaktionsmischung selbst vorlagen. Diese Vergleichslösungen wurden dann ebenfalls mit Kaliumjodid umgesetzt und das entstandene Jod möglichst schnell mit Natriumthiosulfat titriert. Es ist hierbei jedoch zu bedenken, daß eine Vergleichslösung von neutral reagierendem Wasserstoffperoxid in ihrem Oxydationspotential nicht dem sich bei der Reaktion in saurem Medium befindlichen Wasserstoffperoxid entspricht. Deshalb wurde stets noch eine H_2O_2 - HClO_4 -Lösung bereitet, deren H_2O_2 -Konzentration den Versuchsbedingungen entsprach und deren HClO_4 -Konzentration mit der Konzentration der beim Versuch vorliegenden selenigen Säure übereinstimmte. Als Säure wurde die Perchlorsäure verwendet, da sie

mit Kaliumjodid nicht reagiert, eine starke Säure darstellt und mit Wasserstoffperoxid keine Peroxosäuren zu bilden vermag. Die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Kaliumjodid läuft sehr langsam ab. Sie verläuft allerdings umso schneller, je größer die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung ist. Es ist aber immer noch so, daß bei den normalerweise auftretenden verdünnten Säurelösungen die Reaktion erst nach etwa einer Stunde quantitativ abgelaufen ist:



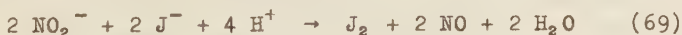
Im Gegensatz dazu oxydieren Peroxosäuren Kaliumjodid momentan zu Jod:



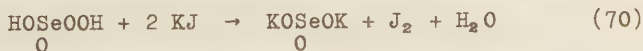
Titriert man also das entstandene Jod sofort nach dem Kaliumjodid-Zusatz sehr schnell mit Natriumthiosulfat, so kann man den Gehalt der vorhandenen Peroxosäure quantitativ bestimmen. Ein dann auftretender stetiger und langsamer Nachverbrauch an Natriumthiosulfat ist der langsam verlaufenden Oxydationswirkung des Wasserstoffperoxids auf das Kaliumjodid zuzuschreiben. Auch die peroxosalpetrige Säure reagiert momentan mit Kaliumjodid:



Hier besteht aber der Nachteil, daß das entstehende Nitrition mit dem Jodidion weiter reagiert:



Dies wird aber bei der peroxoselenigen Säure nicht der Fall sein, da die selenige Säure mit Kaliumjodid nur in verschwindend geringem Maße Jod in Freiheit setzt, so daß auch hier die schnelle Titration mit Natriumthiosulfat zur quantitativen Bestimmung der peroxoselenigen Säure herangezogen werden kann:



Noch beweiskräftiger, aber nur als qualitativer Nachweis zu verwenden, ist die Fähigkeit der Peroxosäuren, Kaliumbromid teilweise zu Brom zu oxydieren, was sowohl die Peroxomonschwefelsäure als auch die peroxosalpetrige Säure ⁴³⁾ vermag.

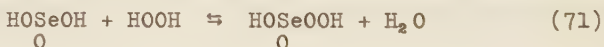
Deshalb kann auch auf ein ähnliches Verhalten der peroxoselenigen Säure geschlossen werden. Kaliumbromid reagiert dagegen mit Wasserstoffperoxid, salpetriger Säure oder seleniger Säure überhaupt nicht.

Die erhaltene Reaktionsmischung von Selendioxid und Wasserstoffperoxid entwickelte nun aus Kaliumjodid eine durchaus beträchtliche Menge Jod, während die Vergleichslösungen H_2SeO_3 und $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ nur verschwindend geringe Mengen Jod in Freiheit setzten. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Reaktion eine kleine Menge peroxoseleniger Säure gebildet wurde, daß aber, wie die bei der Reaktion beobachtete Gasentwicklung erkennen ließ, nebenher starke Zersetzungsreaktionen auftraten.

Versuch 31

Wasserstoffperoxid und selenige Säure

Selenige Säure wurde bei 0°C in verschiedenen konzentrierte Wasserstoffperoxidlösungen eingetragen. Es konnte einwandfrei bewiesen werden, daß sich folgendes Gleichgewicht einstellte:



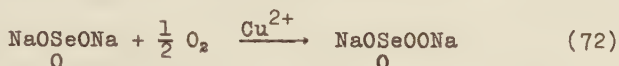
Dabei konnte maximal eine 23 %ige wässrige Peroxoselenigsäurelösung erhalten werden. Bei der Neutralisation einer solchen Lösung mit Kaliumcarbonat fand eine teilweise Zersetzung der peroxoselenigen Säure statt, die erhaltene Lösung enthielt noch rund 9 % Kaliumperoxoselenit. Letzterer Versuch ist besonders beweisend für das Vorliegen einer peroxoselenigen Säure, da Wasserstoffperoxid und Selenite im neutralen Medium praktisch kein Jod aus Kaliumjodid in Freiheit setzen.

Versuch 32

Autoxydation einer Natriumselenitlösung

In Anlehnung an die Tatsache, daß Sulfitionen in Gegenwart geringer Kupfersalzmengen autoxydabel werden (siehe Versuch 8),

soll auch die Autoxydation einer Natriumselenitlösung untersucht werden:

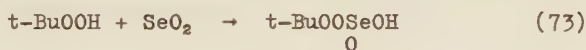


Eine Lösung von seleniger Säure wurde genau mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, 0,1 ml 5 %ige Kupfersulfatlösung zugegeben und zwei Stunden ein getrockneter und gereinigter Luftstrom durch die Lösung gesaugt. Es wurde keiner Spur einer Peroxoverbindung gebildet.

Versuch 33

Selendioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Es war folgende Umsetzung geplant:

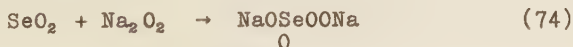


Selbst bei +30°C trat noch keine Reaktion ein. Einer weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur stand die Explosionsgefahr des Tertiär-Butylhydroperoxids im Wege. Bei einem anderen Versuch wurde Tertiär-Butylhydroperoxid zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von seleniger Säure gegeben, auch hier trat selbst bei +40°C noch keine Reaktion ein.

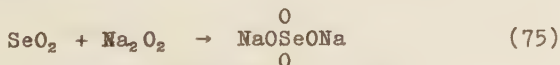
Versuch 34

Selendioxid und Natriumperoxid

Es wurde folgende Umsetzung beabsichtigt:



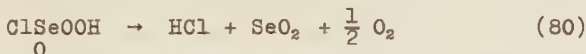
Wie aber schon in der Literatur ⁴¹⁾ vermerkt, wird diese Reaktion zum Endprodukt Natriumselenat führen:



Die beim Zusammenschmelzen der beiden Substanzen erhaltene



Die beiden Substanzen wurden in reinem Zustand bei -78°C miteinander vereinigt. Bei Erwärmen auf 0°C begann langsam die Reaktion einzusetzen. Um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäß mit einem -20°C kaltem Bad gekühlt. Der entstandene Chlorwasserstoff wurde im Vakuum abgesaugt und in konzentrierter Natronlauge absorbiert. Es zeigte sich, daß trotz zahlreicher Versuche nie mehr wie 1 Mol Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt wurde, meist erhielt man auch hier eine etwas geringere Menge. Die zurückbleibende Verbindung enthielt vierwertiges Selen und entsprach in ihrer Zusammensetzung dem oben aufgeführten Säurechlorid der peroxoselenigen Säure: $\text{ClSe}(\text{O})\text{OOH}$. Es gelang nicht, diese Verbindung rein darzustellen, sie enthielt immer noch etwas nicht umgesetztes Seleninylchlorid und war stets schon zu einem geringen Teil in ihre Bestandteile zerfallen:

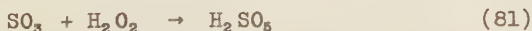


8. Darstellung der Peroxomonoselensäure

Versuch 37

Selentrioxid und Wasserstoffperoxid

Die Reaktion von Schwefeltrioxid mit Wasserstoffperoxid führt zu mehr oder minder reiner Peroxomonoschwefelsäure:



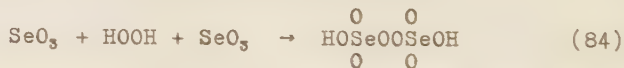
Schon damals ⁴⁴⁾ fand man für diese Reaktion kein geeignetes Lösungsmittel und ließ einfach zu gekühltem Schwefeltrioxid 100 % iges Wasserstoffperoxid zutropfen. Den gleichen Schwierigkeiten werden wir bei der Umsetzung von Selentrioxid mit 100 % igem Wasserstoffperoxid begegnen:



100 %iges Wasserstoffperoxid wurde auf -78°C gekühlt und Selentrioxid in kleinen Anteilen eingetragen. Bei nur geringer Erwärmung setzte bei etwa -70°C heftige Reaktion ein, wobei aus dem Reaktionsgemisch ein weißer Nebel ausgestoßen wurde. Vor jedem neuen Selentrioxidzusatz wurde jeweils wieder auf -78°C abgekühlt. Dann wurde wieder erwärmt bis die Reaktion einsetzte und die dabei entstehenden weißen Nebel im Vakuum abgesaugt. Die weißen Nebel wurden dabei einmal in Wasser, bei einem anderen Versuch in Natronlauge absorbiert und schließlich wurde auch noch versucht, die weißen Nebel bei der Temperatur der flüssigen Luft zu kondensieren. Bei der Untersuchung des zurückbleibenden Reaktionsgemisches konnte eine etwa 3 %ige wässrige Lösung von Peroxomonoselensäure festgestellt werden. Bei der Berücksichtigung der Menge des als Lösungsmittels verwendeten Wassers ergab sich, daß rund 7 % des eingesetzten Wasserstoffperoxids mit Selentrioxid nach Gl.(82) reagiert haben. Dieser geringe Prozentsatz ist der Heftigkeit der Reaktion zuzuschreiben, wobei ein großer Teil von gebildeter Peroxomonoselensäure sofort wieder zersetzt wurde. Wie durch Vergleichsversuche ermittelt wurde, entstammte die gebildete Peroxomonoselensäure der Reaktion nach Gl.(82) und nicht einer nachträglichen Einstellung des Gleichgewichtes:



das weniger an Peroxomonoselensäure liefern würde. Eine Bildung von Peroxodiselensäure im Reaktionsgemisch konnte jedoch nicht beobachtet werden:



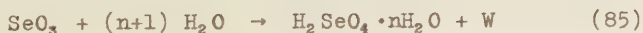
Die bei der Reaktion entweichenden weißen Nebel waren merkwürdigerweise schlecht kondensierbar. Durch Wasser wurden sie nur zu einem geringen Teil absorbiert, durch Verwendung von Natronlauge war die Absorption etwas besser. Stets entwich aber immer noch aus den beiden hintereinandergeschalteten Waschflaschen ein weißer Nebel. Eine vollständige Kondensation dieses weißen Nebels konnte erst bei der Temperatur der

flüssigen Luft erreicht werden. Die analytische Zusammensetzung des weißen Nebels entsprach stets ungefähr dem Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Se} = 10:1$, ganz unabhängig davon, wie die Kondensation durchgeführt wurde. Diese Zusammensetzung sprach nicht für eine definierte Verbindung. Andererseits kann man sich schlecht vorstellen, daß ein infolge eingetretener Reaktionswärme emporgeschleudertes Gemisch von Wasserstoffperoxid und Selentrioxid ohne weiteres als beständiger Nebel zwei Waschflaschen mit Natronlauge zu passieren vermag.

Versuch 38

Selentrioxid und Wasserstoffperoxid in Essigsäureanhydrid

In der Literatur ist bisher noch kein Lösungsmittel für Selentrioxid angegeben worden. Es wurde nun versucht, Selentrioxid in einer großen Anzahl von Lösungsmitteln zu lösen. Dabei erfolgte aber stets heftigste Reaktion und oft Explosion. Die gleichen Erscheinungen erhielt man mit Essigsäureanhydrid. Durch Anwendung eines einfachen Kunstgriffes konnte jedoch trotzdem eine Auflösung erreicht werden. Essigsäureanhydrid wurde auf -78°C abgekühlt und Selentrioxid in möglichst kleinen Stücken eingetragen. Dann wurde langsam auf 0°C erwärmt, wobei das Selentrioxid gefahrlos in Lösung ging. Die große Reaktionswärme, die bei einer Auflösung bei Raumtemperatur entstand, entstammte also offenbar einer örtlich stattfindenden, heftig verlaufenden Reaktion. Es ist als wahrscheinlich anzusehen, daß sich Selentrioxid nach dieser Methode auch noch in anderen Lösungsmitteln auflöst. Daß es sich bei der Auflösung von Selentrioxid in Essigsäureanhydrid um eine Lösung im echten Sinne und nicht um eine Verbindungsbildung handelte, konnte durch Messung der Lösungswärme in Wasser bestätigt werden. Man erhielt fast genau die Reaktionswärme die folgender Umsetzung entspricht:



Die beiden Lösungen wurden bei -78°C miteinander vereinigt und daraufhin die Lösung auf 0°C erwärmt. In dieser Lösung

konnte die Peroxomonoselensäure in einer Konzentration von etwa 1 % festgestellt werden. Dies bedeutet, daß 1,26 % des eingesetzten Selentrioxids nach Gl.(82) reagiert haben, der Rest lag noch unverändert vor.

Daraufhin wurde noch versucht, das Lösungsmittel im Vakuum bei +35°C abzuziehen. Dabei fand weitgehende Zersetzung statt. Es blieb eine schmutzige ölige Flüssigkeit zurück, die stark nach Selenwasserstoff roch. Durch den Abzug des Lösungsmittels wurde alles Peroxid zerstört und das sechswertige Selen durch das organische Lösungsmittel und die daraus entstehenden Verbindungen über das vierwertige und elementare Selen bis zur Stufe des Selenwasserstoffs reduziert.

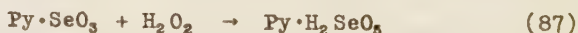
Versuch 39

Darstellung von Pyridiniumperoxoselenat

Schon bei -20°C vereinigt sich Pyridin mit Selentrioxid ⁴⁵⁾ zu einem festen weißen Additionsprodukt:



Da die Umsetzung von Selentrioxid mit Wasserstoffperoxid infolge der großen Wärmetönung nur zu geringen Ausbeuten an Peroxomonoselensäure führte, wurde bei diesem Versuch von einer weniger energiereichen Stufe des Selentrioxids ausgegangen:

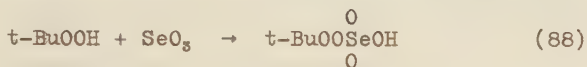


Das Selentrioxid-Pyridin-Addukt wurde auf -78°C gekühlt und 100 %iges Wasserstoffperoxid zugetropft. Es trat eine heftige Reaktion ein. Das entstandene Reaktionsgemisch bestand zu 37,5 % aus Pyridiniumperoxoselenat. Der Rest des Reaktionsgemisches enthielt vorwiegend durch Zersetzung entstandenes Pyridiniumselenat.

Versuch 40

Selentrioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Es war folgende Umsetzung geplant:



Tertiär-Butylhydroperoxid wurde auf -78°C abgekühlt und Selentrioxid stückweise eingetragen. Infolge der auftretenden Wärmetönung mußte vor jedem neuen Zusatz wieder auf -78°C heruntergekühlt werden. Bei jedem neuen Zusatz von Selentrioxid konnte in der ganzen Falle eine charakteristische hellblaue Leuchterscheinung ohne Flammenbildung festgestellt werden. Das Tertiär-Butylhydroperoxid reduzierte das Selentrioxid über die Stufe des vierwertigen und elementaren Selen bis zur Stufe des Selenwasserstoffs. Eine Darstellung von Derivaten der Peroxomonoselensäure konnte auf diesem Wege nicht erreicht werden.

Versuch 41

Selentrioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

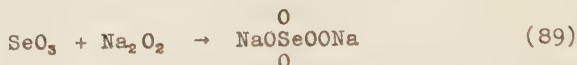
in Essigsäureanhydrid

Durch die Umsetzung in gelöster Form sollten mildere Reaktionsbedingungen geschaffen werden. Sowohl Selentrioxid als auch Tertiär-Butylhydroperoxid wurden bei -78°C in Essigsäureanhydrid aufgelöst. Die beiden Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt, wobei die Tertiär-Butylhydroperoxidlösung in kleinen Anteilen zu der Selentrioxidlösung gegeben wurde. Nach der Reaktion konnten keine Peroxogruppen mehr gefunden werden. Die gemessene Reaktionswärme von $470,7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sprach dafür, daß mehrere Teilreaktionen abgelaufen waren. Das Tertiär-Butylhydroperoxid reduzierte das Selentrioxid bis zum Selenwasserstoff. Ferner reagierte auch noch das Tertiär-Butylhydroperoxid mit dem Essigsäureanhydrid, als Reaktionsprodukt konnte Tertiär-Butylacetat festgestellt werden.

Versuch 42

Selentrioxid und Natriumperoxid

Das Ziel der Umsetzung war die Darstellung von Natriumperoxomonoselenat:



Da eine Reaktion der beiden festen Substanzen erst bei kräftigem Erhitzen unter Feuererscheinung und explosionsartiger Zersetzung erfolgte, wurde Natriumperoxid in eine Selentrioxid-Essigsäureanhydrid-Lösung eingetragen. Bei Raumtemperatur trat nach 5 Minuten noch fast keine Auflösung von Natriumperoxid ein, auch konnte keine Bildung von Natriumperoxomonoselenat beobachtet werden.

Versuch 43

Selensäure und Wasserstoffperoxid

Diese Reaktion sollte zu einer konzentrierten Lösung von Peroxomonoselensäure führen:



Reine Selensäure wurde bei -78°C mit 100 %igem Wasserstoffperoxid versetzt und die Mischung der beiden Substanzen langsam erwärmt. Bei etwa -10°C fand eine heftige Reaktion unter starker Gasentwicklung statt. Die Untersuchung des in Wasser gelösten Reaktionsproduktes ergab, daß das Wasserstoffperoxid durch die Heftigkeit der Reaktion quantitativ nach folgender Gleichung zerfallen war:



Die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes enthielt ausschließlich Selensäure.

Versuch 44

Selensäure und Wasserstoffperoxid in Wasser

Das bei der Schwefelsäure bereits bekannte Gleichgewicht:



soll nun auch bei der Selensäure untersucht werden:



Es konnte einwandfrei bewiesen werden, daß sich beim Zusammengeben von wässriger Selensäure mit verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen momentan das Gleichgewicht (93) einstellt. Je stärker die Konzentrationen der beiden Ausgangsstoffe Selensäure und Wasserstoffperoxid waren, desto mehr Peroxomonoselensäure konnte gefunden werden. Um eine Störung der Peroxomonoselensäure-Nachweisreaktionen durch gleichzeitig vorliegende Selensäure bzw. Wasserstoffperoxid auszuschließen, wurden auch hier wieder Vergleichslösungen (siehe Versuch 30) von genau der gleichen Konzentration bereitet wie sie im Reaktionsgemisch selbst vorlagen. So konnte einwandfrei die Existenz einer Peroxomonoselensäure in wässriger Lösung nachgewiesen werden. Es konnte maximal eine 8,9 %ige wässrige Peroxomonoselensäurelösung erhalten werden. Zu erwähnen ist auch noch die starke Oxydationswirkung der Peroxomonoselensäure. Während angesäuertes Wasserstoffperoxid oder Selensäure aus Kaliumbromid selbst nach längerer Zeit kein Brom in Freiheit setzen, entstand bei der Einwirkung eines Selensäure-Wasserstoffperoxid-Gemisches auf Kaliumbromid sofort Brom.

Versuch 45

Selensäure und Wasserstoffperoxid in Äther

Die Vereinigung der reinen Substanzen, die zu einer vollständigen Zersetzung des Wasserstoffperoxids führte (siehe Versuch 43), soll nun unter gemäßigteren Bedingungen in Äther als Lösungsmittel durchgeführt werden. Es wurden sowohl 100 %iges Wasserstoffperoxid als auch 100 %ige Selensäure in Äther gelöst

und die beiden Lösungen bei 0°C vereinigt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde dann mit wenig Wasser von +1°C ausgeschüttelt und die wässrige Phase unter Kühlung langsam mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert bis nur noch eine schwach saure Lösung vorlag. Es konnte festgestellt werden, daß eine etwa 18 %ige wässrige Natriumperoxomonoselenatlösung erhalten wurde, die im übrigen die gleichen Reaktionen wie die freie Säure selbst zeigte. Dieser Versuch ist zugleich ein Beweis dafür, daß bei den bisher durchgeführten Versuchen wirklich Peroxomonoselensäure entstanden war. Die bei diesem Versuch aus Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Menge Jod war nur der Peroxomonoselenatlösung zuzuschreiben, da sowohl Selenate als auch schwach angesäuertes Wasserstoffperoxid erst nach längerer Einwirkung eine verschwindend geringe Menge Jod in Freiheit setzten.

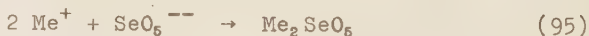
Versuch 46

Anreicherung der Peroxomonoselensäure

Es soll nun versucht werden, die bis jetzt erhaltenen wässrigen Peroxomonoselensäurelösungen zu konzentrieren. Es wurde beabsichtigt, die im Gleichgewicht vorliegende Peroxomonoselensäure:



durch Zusatz von Metallionen auszufällen:

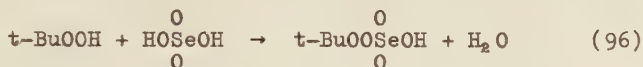


oder ein schwerlösliches Selenat zu finden, dessen Peroxomonoselenat sich durch eine mäßige oder gute Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Eine Mischung von Selensäure und Wasserstoffperoxid wurde mit folgenden Metallsalzlösungen im Überschuß versetzt: Silbernitrat, Aluminiumsulfat, Bariumchlorid, Quecksilber(II)nitrat und Bleiacetat. Die ausfallenden Niederschläge wurden abfiltriert und enthielten stets ein Gemisch von Selenaten und Peroxomonoselenaten. Im Filtrat war kein Selenat oder Peroxomonoselenat mehr zu finden. Es fand also stets eine gemeinsame Ausfällung statt.

Versuch 47

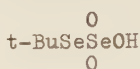
Selensäure und Tertiär-Butylhydroperoxid

Es sollte untersucht werden, ob sich Tertiär-Butylhydroperoxid ähnlich dem Wasserstoffperoxid verhält:



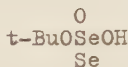
Bei einer Temperatur von 0°C wurde Tertiär-Butylhydroperoxid langsam (etwa 1 Tropfen pro 3 Sekunden) unter kräftigem Rühren in 100 %ige Selensäure eingetropft. Bei der Reaktion wurde insgesamt eine sehr große Wärmemenge in Freiheit gesetzt, die man nur durch Beobachtung der Temperatur und langsames Zutropfen einigermaßen unter Kontrolle halten konnte. Man achte darauf, daß bei jedem Eintropfen Reaktion unter schwacher Nebelbildung und hörbarem Zischen stattfindet. Bei zu starker Kühlung kann es nämlich vorkommen, daß keine Reaktion stattfindet und daß dann die ganze Reaktionswärme auf einmal in Freiheit gesetzt wird, wobei man mit schwersten Explosionen zu rechnen hat. Nach der Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und die beiden ausgebildeten Schichten möglichst schnell im Scheidetrichter voneinander getrennt. Aus der unteren Schicht kristallisierten weiße Kristallnadeln aus, die abgesaugt, mit Äthanol gründlich gewaschen und bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum vom Äthanol befreit wurden. Sollte die Substanz beim Abkühlen nicht sofort ausfallen, so stellt man die Lösung in ein +40°C warmes Bad und kühlt darauf wieder ab. Auch längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur beförderte die Abscheidung. Das chemische Verhalten dieser Verbindung zeigte eine große Ähnlichkeit zur Thioschwefelsäure. So erhielt man mit halbkonzentrierten Säuren eine Ausfällung von gelb gefärbtem Selen, während der Zusatz von Silbernitrat bzw. Quecksilber(I)-nitrat zu weißen bzw. gelben Niederschlägen führte, die sich bei Raumtemperatur nach einiger Zeit, bei Erwärmen sofort, schwarz färbten. Die Substanz zeigte einen scharfen Schmelzpunkt bei +82°C. Wie mehrere Selenanalysen ergaben, kommt der

Substanz die Formel $t\text{-BuHSe}_2\text{O}_3$ zu. Wir können für diese Substanz zwei isomere Strukturformeln angeben:



(A)

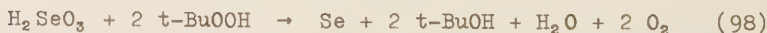
Tertiär-Butyl-Selenoselensäure



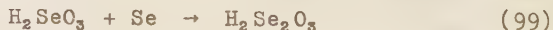
(B)

Selenoselensäure-tert.-
Butylester

wobei wegen der relativen Beständigkeit der Substanz der Strukturformel (A) der Vorzug zu geben ist. Sowohl diese Verbindung als auch die freie Selenoselensäure sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Es findet sich nur ein Hinweis ⁴⁶⁾ darauf, daß wahrscheinlich in der Reihe $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SeSO_3 , $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ die Selenoselensäure die unbeständigste sein wird. Wie vorliegende Untersuchungen ergaben, wurde aber gerade das Gegenteil bewiesen. Während die Thioschwefelsäure schon von verdünnten Säuren unter Schwefelabscheidung zersetzt wird, sind zur Zersetzung der Selenoselensäure erheblich höhere Säurekonzentrationen erforderlich. Ferner findet sich in der Literatur ⁴⁷⁾ eine noch stark angezweifelte Verbindung BaSe_2O_3 Bariumselenoselenat, die aus Selen und Bariumhydroxid entstehen soll. Die Bildungsweise der Tertiär-Butyl-Selenoselensäure läßt sich mit der größten Wahrscheinlichkeit durch die Annahme erklären, daß Tertiär-Butylhydroperoxid reduzierend auf die Selensäure einwirkt:



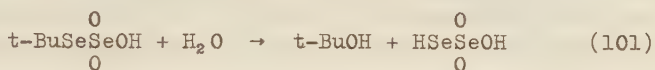
Unter den herrschenden besonderen Reaktionsbedingungen vermag dann die selenige Säure mit dem Selen zur Selenoselensäure zu reagieren:



die bei der Reaktion in Form ihres Butylderivates anfällt:



Das Argument, daß die bei der Reaktion vorliegende starke Selenensäure die Entstehung eines Derivates der Selenoselen-
säure verhindern würde, kann dadurch entkräftet werden, daß
einerseits die Selenensäure durch das entstandene Tertiär-Buta-
nol weitgehend verestert wurde und daß andererseits, wie die
Versuche ergaben, die entstandene Verbindung in verdünnt sau-
ren Lösungen weitgehend beständig ist. Es ist als sehr wahr-
scheinlich anzusehen, daß die Substanz beim Auflösen in Wasser
teilweise oder ganz in die Selenoselenensäure zerfiel:



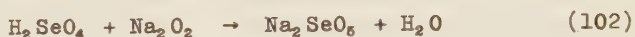
wofür die Tatsache sprach, daß die wässrige Lösung ohne wei-
teres die Reaktionen der Selenoselenensäure zeigte und daß es
nicht gelang die Substanz umzukristallisieren.

Die bei der Reaktion erhaltene obere Schicht stellte vor allem
Tertiär-Butylhydroperoxid dar, in dem noch verschiedene Selen-
verbindungen gelöst waren. Diese konnten auch zum Teil aus-
kristallisiert werden, wurden aber nicht näher untersucht. In
einer abschließenden Betrachtung soll noch einmal auf die Ge-
fährlichkeit dieser Reaktion hingewiesen werden. Dadurch, daß
sie in mehreren Reaktionsstufen abläuft (Gl.97-100) und daß
sich dabei auch noch mannigfache Nebenreaktionen abspielen
(Reduktion bis zum Selenwasserstoff und Veresterungsreaktio-
nen), wird insgesamt betrachtet eine große Wärmemenge frei.
Fernerhin war die Reaktion oft nicht unter Kontrolle zu hal-
ten, die voneinander getrennten beiden Schichten reagierten
oft mit sich selbst unter Explosion oder stürmischer Zer-
setzung. Ferner ereignete sich bei einer vorgenommenen Des-
tillation der gewonnenen oberen Schicht am Wasserstrahlvakuum
bei +40°C eine äußerst schwere Explosion, bei der von der ge-
samten Apparatur nur noch die Gummischläuche für die Wasser-
kühlung übrig blieben und fünf Meter entfernte dickere Glas-
platten und Standflaschen von den Splittern glatt durchscho-
sen wurden.

Versuch 48

Selensäure und Natriumperoxid

Bei diesem Versuch wurde die Bildung einer wässrigen Natriumperoxomonoselenatlösung angestrebt:



Natriumperoxid wurde vorsichtig in kleinen Anteilen und unter intensiver Kühlung in eine 40 %ige Selensäurelösung eingetragen. Das Natriumperoxid löste sich in der Selensäure auf. Die erhaltene, nicht mehr stark sauer reagierende Lösung zeigte alle Reaktionen der Peroxomonoselensäure. Es wurde ermittelt, daß eine etwa 22 %ige wässrige Natriumperoxomonoselenatlösung entstanden war.

Versuch 49

Kaliumselenat und Wasserstoffperoxid

Es wurde untersucht, ob sich auch hier wie bei der Selensäure ein Gleichgewicht auszubilden vermag:

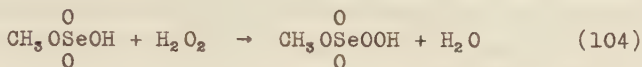


Eine 5 %ige Kaliumselenatlösung wurde bei 0°C, +20°C und +100°C mit einer 5 %igen Wasserstoffperoxidlösung vereinigt. Es konnte in keinem Fall ein Peroxomonoselenat nachgewiesen werden, die beiden Ausgangsstoffe lagen noch unverändert vor. Ferner wurden noch in Anlehnung an die Darstellung von Kaliumperoxomonotellurat ¹⁶⁾ festes Kaliumselenat mit Perhydrol mehrere Tage bei +10°C am Vakuum stehen gelassen. Das Kaliumselenat löste sich im Perhydrol auf, es trat aber auch hier keine Reaktion ein, so daß kein Peroxomonoselenat nachgewiesen werden konnte.

Versuch 50

Selensäuremethylester und Wasserstoffperoxid

Es war folgende Umsetzung geplant:



In die bei der Darstellung anfallende Bleisalztlösung des Selensäuremethylesters wurde Kohlendioxid eingeleitet:

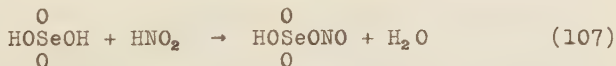
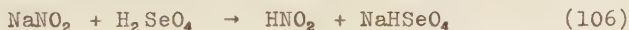


Die durch Abfiltrieren des Bleicarbonats erhaltene Lösung des Selensäuremethylesters wurde mit Wasserstoffperoxid umgesetzt. Im Reaktionsprodukt konnte keine Peroxomonoselensäure oder deren Derivate nachgewiesen werden.

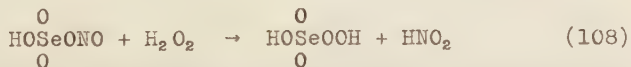
Versuch 51

Nitrosylselensäure und Wasserstoffperoxid

In der Literatur ^{48,49)} ist die Darstellung einer Nitrosylselensäure aus Selensäure und Natriumnitrit beschrieben:



Da diese Verbindung sehr heftig mit Wasser reagiert ⁴⁸⁾, kann auch ein gutes Reaktionsvermögen mit Wasserstoffperoxid erwartet werden:



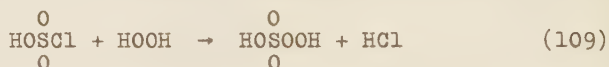
Zur Darstellung der Nitrosylselensäure wurde festes Natriumnitrit unter Eiskühlung in eine 95 %ige Selensäure eingetragen. Das Natriumnitrit löste sich ohne Gasentwicklung und ohne Verfärbung der Selensäure auf. Die erhaltene Nitrosylselensäure wurde auf -78°C gekühlt und mit der entsprechenden

Menge 100 %igen Wasserstoffperoxids versetzt. Bei Erwärmen setzte bei etwa -50°C heftige Reaktion ein, wobei Stickoxide entwichen. Nach Zusatz von Eiswasser wurde die erhaltene Lösung auf ihren Gehalt an Peroxosäuren untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß nur soviel Peroxomonoselensäure vorlag als dem Gleichgewicht (93) entsprach. Die entstandene Peroxomonoselensäure entstammte also nicht einer Reaktion nach Gl.(108), sondern bildete sich erst nachträglich bei Zusatz von Eiswasser aus Selensäure und Wasserstoffperoxid.

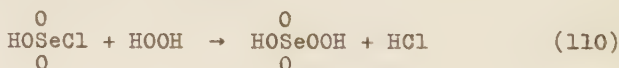
Versuch 52

Chloroselensäure und Wasserstoffperoxid

Analog der Reindarstellung von Peroxomonoschwefelsäure ⁹⁾ aus Chloroschwefelsäure und Wasserstoffperoxid:

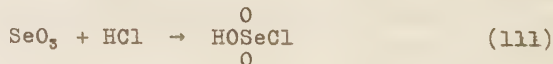


soll nun auch die Umsetzung von Chloroselensäure mit Wasserstoffperoxid untersucht werden:



a) Darstellung der Chloroselensäure:

Es wurde im Laufe dieser Arbeit in zahlreichen Versuchen die Umsetzung von Selentrioxid mit Chlorwasserstoff untersucht:



Zu diesem Zweck wurde bei -30°C über festes Selentrioxid langsam Chlorwasserstoff geleitet. Dabei verwandelten sich die weißen Kristalle in eine feste weiße Masse. Die Analyse dieses Produktes ergab wohl Selen- und Chlorwerte die in der Nähe der Zusammensetzung der Chloroselensäure lagen (Abweichung von 1-5%), aber nie genau dieser Verbindung entsprachen. Der Chlorwert lag meist im Verhältnis zum Selenwert zu hoch, da es

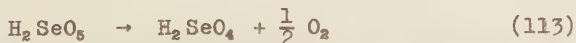
schwierig ist die entstandene Chloroselensäure von überschüssigem Chlorwasserstoff zu befreien. Beim Absaugen des Chlorwasserstoffs im Vakuum ist entweder noch nicht aller Chlorwasserstoff entfernt oder es tritt wieder Zersetzung der Chloroselensäure ein. Es konnte also auf diesem Wege zum ersten mal die bislang noch unbekannte Chloroselensäure in annähernd reinem Zustand erhalten werden.

b) Darstellung der Peroxomonoselensäure:

Ein nach Abschnitt a) gewonnenes Produkt, das etwas Chlorwasserstoff im Überschuß enthielt, wurde nun bei -40°C mit der stöchiometrisch berechneten Menge an Wasserstoffperoxid versetzt, wobei annähernd die von Gl.(110) theoretisch geforderte Menge von 1 Mol Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt wurde. Der Chlorwasserstoff wurde im Vakuum abgesaugt und in Natronlauge absorbiert. Der zurückbleibende weiße feste Stoff wurde auf -10°C erwärmt, mit Wasser, Kaliumjodidlösung und Stärkelösung übergossen und möglichst schnell mit einer Natriumthiosulfatlösung titriert. Die gefundene Menge Jod entsprach einer Peroxomonoselensäure von 99,1 % Reinheit. Die Peroxomonoselensäure setzte also in Analogie zur Peroxomonoschwefelsäure aus Kaliumjodid momentan die äquivalente Menge Jod in Freiheit:



während das gleichzeitig noch vorhandene Wasserstoffperoxid bzw. die Selensäure nur im Verlaufe einer Stunde aus Kaliumjodid langsam Jod freimachen. Um obige Analyse auszuführen, mußte zu einem kleinen Kunstgriff Zuflucht genommen werden. Da die erhaltene Peroxomonoselensäure sich bei Temperaturen über 0°C zersetzte:



kam eine Einwage der erhaltenen Substanz nicht in Frage. Es wurde nun so verfahren, daß sowohl das eingesetzte Selentrioxid als auch das 100 %ige Wasserstoffperoxid genau auf der Analysenwage abgewogen wurden, so daß die entstehende Menge Peroxomonoselensäure von vorneherein bekannt war. Zur Sicherheit wurde dann noch in der mit Natriumthiosulfat austitrierten

Lösung, nach der Zerstörung des entstandenen Natriumtetrathionats mit Wasserstoffperoxid, das enthaltene Selen in elementarer Form gefällt und gewogen. Bei obiger Titration mit Natriumthiosulfat trat nach einiger Zeit noch ein geringer Nachverbrauch (1%) von Natriumthiosulfat auf, der dem bei der Reaktion infolge Zersetzung entstandenen Wasserstoffperoxid entsprach.

Es gelang also nach dieser Methode zum ersten mal, aus Chloroselensäure und 100 %igem Wasserstoffperoxid die bislang noch unbekannte Peroxomonoselensäure in reinem Zustande darzustellen. Die erhaltenen Versuchsergebnisse konnten durch Anstellung von weiteren gleichgearteten Versuchen voll bestätigt werden. Die Tatsache, daß man von einer nicht ganz analysenreinen Chloroselensäure ausging (sie enthielt etwa 5 % HCl gelöst), wirkt sich auf die Reaktion selbst nicht ungünstig aus. Der in der Chloroselensäure gelöste Chlorwasserstoff entweicht mit dem bei der Reaktion nach Gl.(110) gebildeten Chlorwasserstoff. So ist es trotzdem möglich auf diese Weise zu einer Peroxomonoselensäure von 99,1 % Reinheit zu gelangen.

Es wurde auch versucht, diese Reaktion in einem Lösungsmittel durchzuführen. Diese Absicht scheiterte aber schon daran, daß das einzige Lösungsmittel für Selentrioxid, das Essigsäureanhydrid, mit Chlorwasserstoff eine Reaktion einging, bei der sich weiße, nicht näher untersuchte Kristallblättchen abschieden. Um die Reaktion zu variieren, wurde noch nach weiteren Selenhalogenverbindungen gesucht. Das in der Literatur ⁵⁰⁾ beschriebene Kaliumfluorselenat $KSeO_3F$ konnte trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden.

9. Versuche zur Darstellung einer Peroxodiselensäure

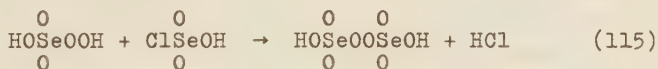
Versuch 53

Chloroselensäure und Wasserstoffperoxid

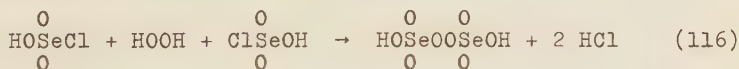
Während der Umsatz von 1 Mol Chloroschwefelsäure mit 1 Mol Wasserstoffperoxid zu der Peroxomonoschwefelsäure führt, entstehen aus zwei Mol Chloroschwefelsäure und 1 Mol Wasserstoffperoxid die Peroxodischwefelsäure ⁹⁾:



Während das erste Mol Chlorwasserstoff unter Bildung von Peroxomonoschwefelsäure ohne weiteres in Freiheit gesetzt wird, wird das zweite Mol Chlorwasserstoff etwas träger entwickelt. Es soll nun auch versucht werden, ob die bei Versuch 52 erhaltene Peroxomonoselensäure mit einem zweiten Mol Chloroselensäure zu reagieren vermag:



oder insgesamt:

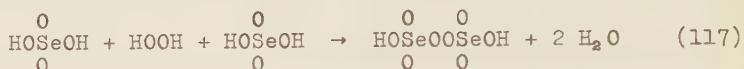


Es wurde wieder wie bei Versuch 52 verfahren, nur daß diesmal 2 Mol Chloroselensäure mit 1 Mol Wasserstoffperoxid umgesetzt wurden. Während das erste Mol Chlorwasserstoff ohne weiteres in Freiheit gesetzt wurde, konnte selbst bei +20°C keine weitere Chlorwasserstoffentwicklung mehr beobachtet werden. Beim Auflösen des Reaktionsproduktes in Wasser konnte auch nicht die Spur einer Peroxodiselensäure nachgewiesen werden.

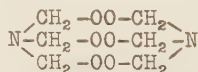
Versuch 54

Versuch zur Darstellung eines Urotropinderivates

Magnesiumperoxodisulfatlösungen ergeben mit Urotropinlösungen einen schwer löslichen Niederschlag ⁵¹⁾. Es soll nun untersucht werden, ob ein Gemisch von Selensäure und Wasserstoffperoxid:



ebenfalls mit Urotropin und Magnesiumsalzen einen schwer löslichen Niederschlag liefert. Die Darstellung von Peroxodiselsäure nach obiger Gleichung besitzt wenig Erfolgsaussichten, da sie auch auf dem Gebiete des Schwefels nicht verwirklicht werden kann. Es wurde hier aber auch an die Darstellung eines Urotropin-Adduktes der Peroxomonoselensäure gedacht. Bei der Vereinigung von 2 ml 40 %iger Selensäure mit 1 ml konzentrierter Magnesiumsulfatlösung, 2 ml konzentrierter Urotropinlösung und 2 ml Perhydrol, konnte auch beim Abkühlen und beim Reiben der Wände kein Niederschlag erhalten werden. Beim Stehenlassen dieses Gemisches bei Raumtemperatur fand nach etwa 15 Minuten eine Reaktion statt, bei der sich die Lösung zunehmend erwärmte und gleichzeitig ein weißer Niederschlag ausgeschieden wurde. Dieser wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Schon nach wenigen Versuchen konnte die enorme Gefährlichkeit der Substanz erkannt werden, es handelte sich laut Analyse um das Hexamethylentriperoxididiamin:



ein Stoff der gefährlicher wie Knallquecksilber ist. Dieser Stoff bildet sich allgemein aus Urotropinsalzen und Wasserstoffperoxid ⁵²⁾.

III. Peroxosäuren des Tellurs

10. Versuche zur Darstellung einer peroxotellurigen Säure

Versuch 55

Tellur und Ammoniumperoxodisulfat

Es soll untersucht werden, ob sich schwarzes, frisch gefälltes Tellur in wässrigen Ammoniumperoxodisulfatlösungen auflöst. Frisch gefälltes Tellur wurde in eine konzentrierte Ammoniumperoxodisulfatlösung gegeben und 10 Minuten bei +20°C geschüttelt. Wie der Nachweis ergab, ging ein Teil des Tellurs in Lösung. Bei einem weiteren Versuch wurde eine Tellur-Aufschlammung in einer Ammoniumperoxodisulfatlösung erwärmt. Bei +35°C trat plötzlich eine stark exotherme Reaktion auf, wobei ein großer Teil des Tellurs innerhalb kurzer Zeit unter Sauerstoffentwicklung in Lösung ging. Erhitzte man gar eine solche Aufschlammung auf +100°C, so löste sich das Tellur ganz auf. Die so dargestellte Lösung enthielt keine peroxotellurige Säure. Um einen Begriff davon zu erhalten, wieviel Tellur sich in diesen Lösungen auflöst, sei als Beispiel angegeben, daß in einer Lösung, die 15g Ammoniumperoxodisulfat in 25 ml Wasser gelöst enthielt, während 30 Minuten bei +20°C und dauerndem Schütteln 369 mg Tellur in Lösung gingen. Wie Bestimmungen des Säuregehaltes der Lösung vor und nach der Umsetzung ergaben, nahm der Säuregehalt der Lösung zu, so daß die Reaktion mit der größten Wahrscheinlichkeit nach folgenden Gleichungen verlief:

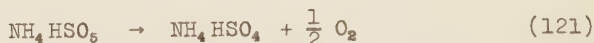


Nach diesen Gleichungen müßten pro 1 Mol gelöstes Tellur 2 Mol Schwefelsäure nachweisbar sein. Bei dem angestellten

Versuch wurden 2,89 m Mol Tellur gelöst und 8,0 m Mol Schwefelsäure erhalten. Die entstandene überschüssige Säure ist entweder einer weiteren Oxydation zum sechswertigen Tellur zuzuschreiben:



oder einer unter Sauerstoffentwicklung verlaufenden Zersetzung nach:



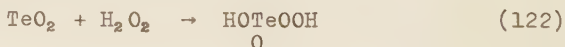
Noch wahrscheinlicher ist aber die Theorie, daß bei dieser Bestimmung die tellurige Säure mittitriert wurde.

Diese leichte Löslichkeit von Tellur in Ammoniumperoxodisulfatlösungen kann einmal zur Trennung vom Selen verwendet werden, fernerhin kann man die praktisch neutrale Ammoniumperoxodisulfatlösung zur Auflösung von Tellurniederschlägen in Glasfritten benutzen, wobei die Glasfritte praktisch nicht angegriffen wird.

Versuch 56

Tellurdioxid und Wasserstoffperoxid

Es war folgende Umsetzung geplant:

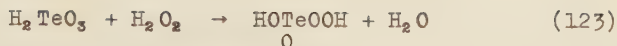


Diese Umsetzung wird wahrscheinlich nicht zum Erfolg führen, da Tellurdioxid in Wasser schwer löslich ist. Tellurdioxid wurde zu einer gewissen Menge Perhydrol gegeben und längere Zeit geschüttelt. Wie die Analyse ergab, ging kein Tellurdioxid in Lösung.

Versuch 57

Tellurige Säure und Wasserstoffperoxid

Auch bei diesem Versuch war die Darstellung einer peroxotellurigen Säure geplant:



Man erhielt hier aber das gleiche Ergebnis wie bei dem Tellurdioxid, die tellurige Säure löste sich bei +20°C in Perhydroly nicht auf.

Versuch 58

Tellurtetrachlorid und Wasserstoffperoxid

Die Perhydrolyse des Tellurtetrachlorids kann zu folgenden Substanzen führen:



1 Mol Tellurtetrachlorid wurde bei +20°C mit 4 Mol Wasserstoffperoxid umgesetzt. Man legte bei der Reaktion ein Vakuum an und absorbierte den entstandenen Chlorwasserstoff in Natronlauge. Trotz längerer Einwirkung bei +20°C wurde nur ungefähr 0,5 Mol Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt. Die zurückbleibende Substanz enthielt laut Analyse nur eine geringe Menge einer Peroxosäure unbekannter Zusammensetzung.

11. Darstellung der Peroxomonotellursäure

Versuch 59

Tellurtrioxid und Wasserstoffperoxid

Diese Reaktion könnte reine Peroxomonotellursäure liefern:

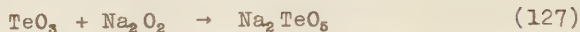


Wie der Versuch aber ergab, löste sich Tellurtrioxid bei +50°C und 5 Minuten Reaktionszeit in 90 %igem Wasserstoffperoxid überhaupt nicht auf.

Versuch 60

Tellurtrioxid und Natriumperoxid

Es wird folgende Reaktion erwartet:

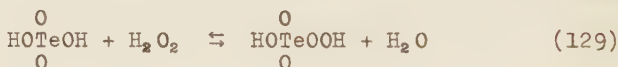
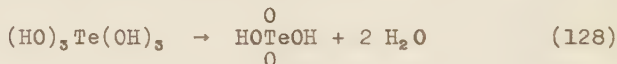


Tellurtrioxid wurde mit Natriumperoxid verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. In der Lösung konnte lediglich Natriumtellurat nachgewiesen werden, alle Peroxosäurenachweisreaktionen verliefen negativ.

Versuch 61

Ortho-Tellursäure und Wasserstoffperoxid

Es soll auch bei der Tellursäure das Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxid untersucht werden:



Es wurde zunächst eine Auflösung von Ortho-Tellursäure in Wasser bereitet und diese dann mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Die erhaltene Lösung zeigte nur einen schwachen Hinweis auf die Existenz einer Peroxomonotellursäure. Auch das Eintragen von Natriumperoxid in eine wässrige Tellursäurelösung oder das Verschmelzen von Tellursäure mit Natriumperoxid führte jeweils nur zu ganz geringen Konzentrationen von Natriumperoxomonotellurat.

Versuch 62

Kaliumtellurat und Wasserstoffperoxid

Wie schon in der Literatur ¹⁶⁾ vermerkt ist, reagiert Kaliumtellurat mit Wasserstoffperoxid bei +10°C am Vakuum nach etwa fünf Tagen zu Kaliumperoxomonotellurat:



Festes Kaliumtellurat wurde mit Perhydrol 43 Stunden bei +10°C am Vakuum stehen gelassen. Die so gewonnene Lösung enthielt, wie die schnell durchgeführte Titration mit Natriumthiosulfat nach vorherigem Zusatz von Kaliumjodid zeigte, das Kaliumperoxomonotellurat in einer beträchtlichen Konzentration. Die Ausrechnung ergab, daß Kaliumtellurat völlig in Kaliumperoxomonotellurat umgewandelt wurde. Die Titration erfolgte in absolut neutraler Lösung, ein Wasserstoffperoxid bzw. eine Tellursäure vergleichbarer Konzentration entwickelten nur verschwindend geringe Mengen Jod.

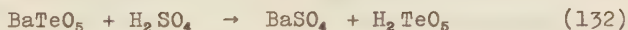
Versuch 63

Bariumperoxomonotellurat und Schwefelsäure

Aus einer Kaliumperoxomonotelluratlösung wurde mit Bariumchlorid das Bariumperoxomonotellurat gefällt:



Dieses sollte beim Umsatz mit Schwefelsäure die Peroxomonotellursäure ergeben:

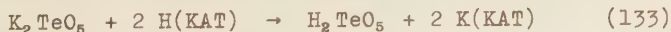


Wie der Versuch ergab, fiel beim Zusatz von Bariumchlorid ein schwerlöslicher weißer Niederschlag aus, der aber beim Zusatz von Schwefelsäure keine Peroxomonotellursäure ergab. Ein Umsatz bei höherer Temperatur war wegen der Zersetzlichkeit der Peroxomonotellursäure nicht möglich.

Versuch 64

Kaliumperoxomonotellurat am Ionenaustauscher

Es soll versucht werden, die Peroxomonotellursäure aus ihrem Kaliumsalz zu gewinnen, indem man dessen Lösung über den Kationenaustauscher Lewatit S 100 laufen läßt:



Die neutrale wässrige Lösung von Kaliumperoxomonotellurat verließ den Kationenaustauscher als stark saure Lösung. Kaliumionen waren in dieser Lösung nicht mehr nachweisbar. Wie die Titration mit Natriumthiosulfat nach vorherigem Zusatz von Kaliumjodid ergab, konnte nach dieser Methode erstmalig die bisher noch unbekannte Peroxomonotellursäure in wässriger Lösung und frei von Verunreinigungen dargestellt werden. Es kann schon jetzt darauf hingewiesen werden, daß es sich bei der Peroxomonotellursäure im Gegensatz zu der Ortho-Tellursäure um eine starke Säure handelt. Die erhaltene Lösung zeigte einen p_H -Wert von etwa 2.

Weitere Versuche:

Die Versuche zu einer Chlorotellursäure zu gelangen, schlugen stets fehl. Es wurden folgende Versuche unternommen:

- a) Tellurtrioxid und Chlorwasserstoff
- b) Orthotellursäure und Überschuß von Phosphorpentachlorid
- c) Orthotellursäure und Überschuß von Chloroschwefelsäure
- d) Orthotellursäure und Überschuß von Sulfurylchlorid

Ebenfalls fehlgeschlagen ist der Versuch einer Elektrolyse von Orthotellursäurelösungen mit Platin-Elektroden und Anwendung hoher Stromdichte.

D. Experimenteller Teil

a) Beschreibung der Versuche

Vorbemerkungen

Zur Abkürzung des Versuchsteiles wurde nur noch die An- oder Abwesenheit eines Atomes oder einer Molekülgruppierung vermerkt. Es wurden dabei folgende Nachweise verwendet:

H_2O_2 = Freies Wasserstoffperoxid: $TiOSO_4$

$ROOH$ = Organische Hydroperoxide: $TiOSO_4$ und Erwärmen.

Py = Pyridin: NaOH und Erwärmen.

SO_4 = Sulfation: $BaCl_2$ + verd. HCl.

Cl = Chloridion: $AgNO_3$ + verd. HNO_3 .

S^{2-} = Sulfidion: Bleiacetat.

$RS(O)OOH$ = Gruppierung der peroxoschwefligen Säure: Zusatz von viel Formalin (siehe Analytische Verfahren) und Titansulfat.

NH_4 = Ammoniumion: NaOH und Erwärmen.

SO_2 = Schweflige Säure und deren Verbindungen: Reduktion von J_2 - und $KMnO_4$ -Lösung.

S = Schwefel in irgendeiner Oxydationsstufe: Aufschluß nach Wurtzschmidt.

Al = Aluminiumsalze: Zusatz von verd. NaOH.

SeO_4 = Selenation: a) $BaCl_2$ + verd. HCl.

b) Keine Se-Fällung mit H_2SO_3 .

c) Se-Fällung mit HCl und $NaHSO_3$ bei $+100^\circ C$.

SeO_5 = Peroxomonoselenation: Nachweisreagenzien 8-11 (siehe Analytische Verfahren).

$HO_3SeOSeO_3H$ = Peroxodiselsensäure: Nachweisreagenzien 1-7.

Se = Selen in irgendeiner Oxydationsstufe: Kochen mit halbkonzentrierter HCl und $NaHSO_3$ -Zusatz.

TeO_4 = Telluration: Kochen mit halbkonzentrierter HCl und $NaHSO_3$ -Zusatz.

TeO_5 = Peroxomonotelluration: Nachweisreaktionen 8-11.

I. Peroxosäuren des Schwefels

1. Versuche zur Darstellung einer Peroxosulfoxylsäure

Versuch 1

Schwefeldioxid-Phenylmagnesiumbromid und

Tertiär-Butylhydroperoxid

Ansatz: 189,15 mMol Magnesium (4,6g)
254,74 mMol Phenylbromid (40g)
100 ml Äther

Die Grignardverbindung wurde auf die übliche Weise hergestellt und dann in die erhaltene Ätherlösung bei -5°C getrocknetes SO_2 eingeleitet. Dabei trat Erwärmung auf, gleichzeitig schied sich auf dem Äther ein weißer kristalliner Körper ab. Das Einleiten wurde beendet, als ein starker Geruch nach Schwefeldioxid auftrat. Nun wurde filtriert und die weiße Verbindung in Essigsäureanhydrid aufgelöst, das sich als bestes Lösungsmittel erwiesen hat. Dazu wurde bei $+10^{\circ}\text{C}$ eine Auflösung von Tertiär-Butylhydroperoxid in Essigsäureanhydrid gefügt. Man setzte soviel dieser Lösung zu, bis das Reaktionsprodukt nur noch einen schwachen Jodverbrauch zeigte, also nur noch wenig überschüssiges Schwefeldioxid-Phenylmagnesiumbromid enthielt. Dabei konnte keine Wärmetönung festgestellt werden. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Beim Zusatz von viel Formalin und Titansulfat konnte kein Anzeichen einer Peroxogruppe entdeckt werden. Der Nachweis von Sulfat verlief positiv.

Versuch 2

Schwefeldioxid-Propylmagnesiumbromid und Sauerstoff

Ansatz: 189,15 mMol Magnesium (4,6g)
243,89 mMol n-Propylbromid (30g)
100 ml Äther

Die Grignard-SO₂-Verbindung wurde wie bei Versuch 1 hergestellt. Sie fiel als weißer kristalliner Körper an und wurde mit der Ätherlösung auf -78°C abgekühlt und mit 100 ml Äther versetzt, der bei -78°C mit gereinigtem und getrocknetem Sauerstoff gesättigt wurde. Ebenfalls bei -78°C wurde dann noch während einer Stunde gesättigter und getrockneter Sauerstoff durch die Reaktionsmischung geleitet. Das erhaltene Reaktionsgut zeigte einen Verbrauch an J₂- und KMnO₄-Lösung, sprach aber bei Zusatz von Formalin und TiOSO₄ nicht an.

2. Versuche zur Darstellung einer diperoxothioschwefligen Säure

Versuch 3

Dischwefeldichlorid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 49,977 mMol H₂O₂ (1,7g)
 111,075 mMol S₂Cl₂ (15g)
 252,835 mMol Pyridin (20g)
 200 ml Äther

In eine vorgelegte Lösung von 100 %igem Wasserstoffperoxid und Pyridin in Äther wurde bei -78°C unter Rühren eine Lösung von Dischwefeldichlorid in Äther eingetropft. Dann wurde auf Raumtemperatur erwärmt und der erhaltene, leicht gelbliche Niederschlag abfiltriert.

Reaktionen des Niederschlages: H₂O₂: -, ROOH: -, Py: +, SO₄: +, S²⁻: -, AgNO₃ + verd. HNO₃: weißer Niederschlag, der schnell dunkel wurde. Ferner schied sich beim Auflösen des Niederschlages in Wasser Schwefel ab.

Reaktionen des Filtrates: H₂O₂: -, ROOH: -, SO₄: -, AgNO₃ und verd. HNO₃: weißer Niederschlag, der schnell dunkel wurde. Auch im Filtrat fand bei Zusatz von Wasser Schwefelabscheidung statt.

3. Versuche zur Darstellung einer peroxoschwefligen Säure

Versuch 4

Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid ohne Lösungsmittel

Ansatz: 46,8 mMol SO_2 (3g)
44,1 mMol H_2O_2 (1,5g)

In einer Falle wurden auf 100 %iges H_2O_2 bei der Temperatur der flüssigen Luft äquimolare Mengen SO_2 aufkondensiert. Bei $-72,5^\circ\text{C}$ schmolz das SO_2 , während das H_2O_2 als Festkörper im flüssigen SO_2 schwamm. Ab -45°C reagierten beide Phasen miteinander. Dabei wurde das noch feste H_2O_2 aufgelöst. Die erhaltene homogene Flüssigkeit erstarrte nach Abklingen der Reaktionswärme.

Untersuchung des Reaktionsgemisches: SO_4 : +, H_2O_2 : -, RS(O)OOH : -.

Versuch 5

Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid in Ätherlösung

1. Beginn der Reaktion:

Alle 20 Sekunden wurde die Temperatur abgelesen:

a) 50,086 mMol SO_2 (45 ml SO_2 -Äther)

-66	-61	-56	-51,8	-47,5	-43	-39
-63	-58,5	-54	-49,5	-45	-41	-37

b) 49,950 mMol H_2O_2 (18,3 ml H_2O_2 -Äther)

50,075 mMol SO_2 (25 ml SO_2 -Äther)

-65	-59	-51,5	-42	-32	-22	+35
-63	-54,5	-48	-39	-26,5	-10	+35

2. Stöchiometrie der Umsetzung:

Ansatz: 10,060 mMol H_2O_2 (5,7 ml H_2O_2 -Äther)
10,051 mMol SO_2 (17,3 ml SO_2 -Äther)

Analyse: 0 ml 0,1n-J₂

1,1 ml 0,1n-KMnO₄ (Überschüssig eingesetztes H₂O₂)

201,4 ml 0,1n-NaOH (F=0,997). Dies entspricht

10,04 mMol H₂SO₄. 2,311 g BaSO₄ wurden gefällt.

Dies entspricht 9,90 mMol BaSO₄.

3. Versuch des Nachweises der peroxoschwefligen Säure:

a) Ansatz: 10,054 mMol SO₂ (4,6 ml SO₂-Äther)

9,984 mMol H₂O₂ (12,3 ml H₂O₂-Äther)

b) Analyse: Ein Teil der ausreagierten Lösung wurde zu Wasser gegeben. Diese Probe verbrauchte Jodlösung, enthielt also SO₂ im Überschuß. Ein anderer Teil der Lösung wurde in 200 ml Formalin eingetragen und damit die Nachweise 12-35 (siehe Analytische Verfahren) auf Wasserstoffperoxid ausgeführt (Bei +20 und +100°C).

4. Bestimmung der Hydratationswärme:

Ansatz: 25,116 mMol H₂O₂ (9,2 ml H₂O₂-Äther)

25,037 mMol SO₂ (12,5 ml SO₂-Äther)

Der Wasserwert des Gefäßes folgt aus der Formel:

$$W = m_k \frac{t_M - t_k}{t_w - t_M} - m_w$$

$m_k = 25 \text{ g}$

$m_w = 25 \text{ g}$

$t_M = +34,5^\circ\text{C}$

$t_k = +15,5^\circ\text{C}$

$t_w = +59^\circ\text{C}$

$W = -5,61 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1}$

Mischung der Ätherlösung mit Wasser: 21,7 ml SO₂-H₂O₂-Äther von +11°C und 28,3 ml Wasser von +11°C. Insgesamt 50 ml Lösungsvolumen. Mischtemperatur: +19,0°C. Temperaturdifferenz: 8,0°C. Mittlere spezifische Wärme des Äther-Wassersystems: $c = 0,81 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$. Freigewordene Wärmemenge $Q_1 = 50 \cdot 8 \cdot 0,81 = 324 \text{ cal}$. Das Gefäß nahm die Wärmemenge $Q_2 = 8 \cdot 5,61 = 44,88 \text{ cal}$ auf. Insgesamt freigewordene Wärmemenge $Q = Q_1 + Q_2 = 368,9 \text{ cal}$. Theoretisch konnten 25 mMol H₂SO₄ entstehen. Umgerechnet ergab sich:

$$Q = 14,76 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Versuch 6

Versuch der Darstellung von Ammoniumperoxosulfit

1. Umsatz im Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$

Ansatz: 24,570 mMol H_2O_2 (9,0 ml H_2O_2 -Äther)

25,037 mMol SO_2 (12,5 ml SO_2 -Äther)

Das ausgefallene Salz wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Es zeigte alle Reaktionen von Ammoniumsulfat.

2. Umsatz im Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$

Ansatz: 49,950 mMol H_2O_2 (18,3 ml H_2O_2 -Äther)

25,037 mMol SO_2 (12,5 ml SO_2 -Äther)

Das erhaltene Salz wurde abfiltriert und mit Äther sehr gut ausgewaschen. Es zeigte folgende Reaktionen: $\text{NH}_4 : +$, $\text{SO}_4 : +$, $\text{H}_2\text{O}_2 : +$. Berechnet auf die gesamte Menge an Salz erhielt man einen Verbrauch von 446,2 ml 0,1n-KMnO₄ (F=1,060). Dies entspricht: 23,649 mMol H_2O_2 .

3. Umsatz mit KMnO₄-Lösung:

Ansatz: 25,116 mMol H_2O_2 (9,2 ml H_2O_2 -Äther)

25,037 mMol SO_2 (12,5 ml SO_2 -Äther)

0,5g Ammoniumsalz wurden in 10 ml 0,1n-KMnO₄ eingetragen.

Rücktitration: 9,8 ml 0,1n- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

4. Kalorische Messungen:

Ansatz: 25,116 mMol H_2O_2 (9,2 ml H_2O_2 -Äther)

25,037 mMol SO_2 (12,5 ml SO_2 -Äther)

	Menge in g	5 ml Wasser der Temperatur	Misch-Temperatur
Ammoniumsulfat	3,3	+26,2°C	+22,8°C
Vermutliches Ammoniumperoxosulfit	3,3083	+26,2°C	+22,2°C

Versuch 7

Versuch der Darstellung von Pyridiniumperoxosulfat

1. Reaktion in Ätherlösung:

Ansatz: 25,116 mMol H_2O_2 (9,2 ml H_2O_2 -Äther)
25,037 mMol SO_2 (12,5 ml SO_2 -Äther)
49,697 mMol Pyridin (24 ml Pyridin-Äther)

Untersuchung des Niederschlages: SO_4 :+, Py:+, H_2O_2 :+.

Beim Auflösen des Niederschlages in Wasser erhielt man im Vergleich zu reinem Pyridiniumsulfat folgende Wärmetönungen:

Zugesetztes Salz	t des Wassers	V des Wassers	t der Mischung
2g Py-sulfat	+24,0°C	5 ml	+22,0°C
2g Niederschlag	+24,0°C	5 ml	+21,8°C

Untersuchung des Filtrates: H_2O_2 :+.

2. Zusatz von SO_2 -Pyridin zu H_2O_2 -Pyridin:

Ansatz: 19,983 mMol H_2O_2 (12,2 ml H_2O_2 -Pyridin)
20,992 mMol SO_2 (10 ml SO_2 -Pyridin)

Untersuchung des Filtrates: H_2O_2 :-, RS(O)OOH:-. Verbrauch: 113,0 ml 0,1n- J_2 (F=1,024). Dies entspricht: 5,786 mMol SO_2 .

Untersuchung des Niederschlages: H_2O_2 :+, Py:+, SO_4 :+.
Verbrauch: 84,3 ml 0,1n- KMnO_4 (F=1,060). Dies entspricht: 4,468 mMol H_2O_2 . Dieser Wert stimmte annähernd mit der Menge SO_2 im Filtrat überein wenn man bedenkt, daß SO_2 in geringem Überschuß eingesetzt wurde.

3. Zusatz von H_2O_2 -Pyridin zu SO_2 -Pyridin:

Der Ansatz ist derselbe wie unter Abschnitt 2.

Reaktionen des Filtrates: H_2O_2 :-, SO_2 :+.

Reaktionen des Niederschlages: Py:+, SO_4 :+, SO_2 :-, H_2O_2 :-.

Versuch 8

Oxydation einer Natriumhydrogensulfitlösung

Autoxydation in saurer bzw. neutraler Lösung:

Jeweils 1 ml der autoxydierten Lösung zeigte folgende Reaktionen: SO_2 :+, H_2O_2 :-, RS(O)OOH :-.

Versuch 9

Schwefeldioxid und Methylhydroperoxid

Das nach der Reaktion zurückbleibende Öl zeigte nach dem Zusatz von Wasser folgende Reaktionen:

SO_4 :+, H_2O_2 :-, SO_2 :+, RS(O)OOH :-.

Versuch 10

Schwefeldioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Ansatz: 20,031 mMol SO_2 (8,1 ml SO_2 -Äther)

20,008 mMol t-BuOOH (10,1 ml t-BuOOH-Äther)

Untersuchung des Reaktionsproduktes:

H_2O_2 :-, SO_2 :+, SO_4 :+, RS(O)OOH :-.

Versuch 11

Schwefeldioxid und Natriumperoxid

Ansatz: 29,495 mMol Na_2O_2 (2,3g)

199,79 mMol SO_2 (12,8g)

Untersuchung des Reaktionsproduktes: SO_4 :+, H_2O_2 :+.

Versuch 12

Chloroschweflige Säure und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 50,055 mMol H_2O_2 (12,7 ml H_2O_2 -Äther)

50,694 mMol SO_2 (13,2 ml SO_2 -Äther)

50,085 mMol HCl (19,3 ml HCl-Äther)

Alle 20 Sekunden wurde die Temperatur abgelesen:

-65	-61,8	-53	-44,5	-35,8	-24,5
-64,1	-57,5	-49	-39	-29,5	-13

Die erhaltene Ätherlösung zeigte folgende Reaktionen:

SO_4 :+, H_2O_2 :-, $\text{RS}(\text{O})\text{OOH}$:-, SO_2 :+.

Verbrauch: 13,3 ml 0,1n-KMnO₄ (F=1,008). Dies entspricht:
0,620 mMol SO₂ (Überschüssig eingesetztes SO₂).

Versuch 13

Chloroschwefligsäureisobutylester und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 29,421 mMol H₂O₂ (21 ml H₂O₂-Äther)
30,540 mMol Chlorest (60 ml Chlorest-Äther)
99,392 mMol Pyridin (8 ml Pyridin)

Untersuchung des Niederschlages:

Py:+, H₂O₂:-, $\text{RS}(\text{O})\text{OOH}$:-, SO_4 :+, Cl:+, SO₂:+.

Auf den ganzen Niederschlag berechnet, erhielt man einen Verbrauch von: 18,4 ml 0,1n-KMnO₄ (F=1,008). Dies entspricht:
0,927 mMol Chlorest.
19,1 ml 0,1n-J₂ (F=1,002).

Untersuchung des Filtrates:

H₂O₂:-, SO_4 :-, Cl:+, $\text{RS}(\text{O})\text{OOH}$:-.

Auf das ganze Filtrat berechnet, ergab sich ein Verbrauch von:
2,4 ml 0,1n-KMnO₄ (F=1,008) und 2,7 ml 0,1n-J₂ (F=1,002).

Versuch 14

Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxid

Ansatz: 110,96 mMol t-BuOOH (10g)
159,60 mMol Chlorest (25g)
1137,8 mMol Pyridin (90g)

Untersuchung des Niederschlages:

SO₂:-, H₂O₂:-, Py:+, SO_4 : Spuren, Cl:+.

Chloridbestimmung: Einwage 250,0 mg Niederschlag. Verbrauch: 21,0 ml 0,1n-AgNO₃ (F=1,018). Dies entspricht 30,32 % Cl. Theoretischer Cl-Gehalt im Pyridiniumchlorid: 30,68 % Cl.

Untersuchung des Filtrates: SO₄:+, H₂O₂:-, RS(O)OOH:-.

Bei der Titration mit KMnO₄- und J₂-Lösung erhielt man einen langsamen aber stetigen Verbrauch. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied sich ein farbloses Öl an der Oberfläche ab. Destillation des Filtrates im Wasserstrahlvakuum:

20°C Fraktion 1 (Pyridin)

20-60°C Fraktion 2 (Pyridin und Chloresther)

64°C Fraktion 3

Schwefelbestimmung der Fraktion 3: Einwage: 28,7 mg. Wurtzschmidt-Aufschluß: 34,0 mg BaSO₄. Dies entspricht: 16,27 % S. Theoretischer S-Gehalt eines Schwefligsäuredibutylesters: 16,5 % S.

Versuch 15

Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-

Butylhydroperoxidnatrium in Eisessig

Ansatz: 4,01 mMol Chloresther (10 ml Lösung)

3,94 mMol t-BuOONa (10 ml Lösung)

Untersuchung des Niederschlages: H₂O₂:-, SO₄:-, SO₂:-, Cl:+.

Menge des Niederschlages: 113,7 mg. Theoretisch geforderte Menge: 230,3 mg NaCl.

Chloridbestimmung: Einwage 50,1 mg Niederschlag. Verbrauch: 8,1 ml 0,1n-AgNO₃ (F=0,997). Dies entspricht: 57,15 % Cl. Theoretischer Cl-Gehalt von NaCl: 60,66 % Cl.

Untersuchung des Filtrates: SO₂:+, SO₄:+, Cl:+, RS(O)OOH:-.

Bestimmung der Wärmetönung:

Wasserwert: $m_K = 10,49 \text{ g}$ $m_W = 10,49 \text{ g}$ $t_M = +34^\circ\text{C}$

$t_K = +16^\circ\text{C}$ $t_W = +57^\circ\text{C}$ $W = -2,281 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1}$

Die beiden Ausgangslösungen hatten eine Temperatur von +28°C, nach dem Vermischen zeigten sie eine Mischtemperatur von +55°C. Temperaturdifferenz: 27°C. An die Gefäßwand gingen verloren: 27.2,28 = 61,6 cal. Freigewordene Wärmemenge: 344,8 cal. Umrechnung auf 1 Mol: 87,512 Kcal·mol⁻¹.

Versuch 16

Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-

Butylhydroperoxidnatrium in Äther

Ansatz: 35,113 mMol Chloresther (5,5g)
35,68 mMol t-BuOONa (4g)
100 ml Äther

Analyse des Niederschlages bei stufenweiser Aufwärmung:

Temperatur in °C	Einwage in mg	Verbrauch an AgNO ₃ -Lösung in ml F=1,006	mg Cl gef.	% Cl gefunden berechnet auf die Einwage	Umsatz in Prozent nach Gl.35
-78	17,3	0,3	1,13	6,52	10,75
-57	207,0	5,9	22,2	10,71	17,66
-47	186,1	6,5	24,4	13,13	21,64
-35	267,2	11,6	43,6	16,32	26,90
-25	269,4	12,5	46,98	17,44	28,75
-14	249,9	19,7	74,04	29,63	48,84
- 4	239,1	20,1	75,55	31,60	52,09
+ 7	238,1	21,4	80,43	33,78	55,69
+15	74,4	11,0	41,34	55,57	91,61
+32	237,0	35,6	133,8	56,46	93,07

Reaktionen des bei -4°C entnommenen Niederschlages:

Cl:+, H₂O₂:+, SO₄:+.

Reaktionen des bei -4°C entnommenen Filtrates:

SO₂:+, H₂O₂: -, RS(O)OOH: -, SO₄:+.

Versuch 17

Chloroschwefligsäureisobutylester und Acetoxim

Ansatz: 49,934 mMol Acetoxim (3,65g)
49,988 mMol Chloresther (7,83g)
54,864 mMol Pyridin (4,34g)
100 ml Äther

Untersuchung des Niederschlages: Cl:+, SO₂:+, SO₄:--.

Verarbeitung des Filtrates:

Die Ätherlösung wurde im Vakuum vom Äther befreit und der Rückstand einer Destillation im Hochvakuum unterworfen. Bei einer Badtemperatur von +105°C destillierte bei +81°C und bei 1 mm Druck eine leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwach stechendem Geruch über. Die Destillation war nicht ganz ungefährlich, es können dabei Explosionen auftreten. Die erhaltene Substanz zeigte folgende Reaktionen: RS(O)OOH:-, SO₂:+. Das Destillat wurde mit einem Überschuß an Äthylalkohol versetzt und 10 Minuten lang in ein +50°C warmes Wasser eingestellt. Das Reaktionsprodukt wurde dann in einen Überschuß an Formalin eingetragen und Titanylsulfat zugesetzt. Man erhielt keine Gelbfärbung, auch nicht beim Erhitzen der Lösung. Einwage: 320,7 mg Destillat. Verbrauch: 27,4 ml 0,1n-KMnO₄ (F=1,035). Dies entspricht 1,418 mMol einer reduzierenden Verbindung mit der Gruppierung der schwefligen Säure. Es wurden 1,659 mMol eingewogen (berechnet auf ROS(O)ONC(CH₃)₂).

4. Versuche zur Darstellung einer diperoxoschwefligen Säure

Versuch 18

Thionylchlorid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 30,33 mMol H₂O₂ (10 ml H₂O₂-Äther)
30,12 mMol SOCl₂ (15 ml SOCl₂-Äther)

Reaktionen des Niederschlages:

$\text{Cl}:+$, $\text{SO}_4:+$, $\text{H}_2\text{O}_2:+$, $\text{NH}_4:+$, $\text{SO}_2:+$.

Reaktionen des Filtrates: $\text{Cl}:+$, $\text{H}_2\text{O}_2:-$, $\text{SO}_4:+$.

2 ml Filtrat verbrauchten 0,7 ml 0,1n- J_2 ($F=1,002$).

Versuch 19

Thionylchlorid und Methylhydroperoxid

Ansatz: 99,99 mMol CH_3OOH (4,8g)
100,86 mMol SOCl_2 (12g)
100 ml Pyridin

Reaktionen des Niederschlages:

$\text{SO}_2:-$, $\text{H}_2\text{O}_2:-$, $\text{ROOH}:-$, $\text{SO}_4:+$, $\text{RS(O)OOH}:-$, $\text{Py}:+$.

Reaktionen des Filtrates:

$\text{SO}_2:+$, $\text{H}_2\text{O}_2:-$, $\text{ROOH}:-$, $\text{Cl}:+$, $\text{RS(O)OOH}:-$.

Versuch 20

Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid

1. Vermischung ohne Lösungsmittel:

Ansatz: 1,0 ml t-BuOOH
0,5 ml SOCl_2

2. Messung der Lösungswärme des Reaktionsproduktes:

Ansatz: 4,515 mMol SOCl_2 (15 ml SOCl_2 -Äther)
10,104 mMol t-BuOOH (1 ml) gelöst in 20 ml Äther.
Wasserwert $W = -7,7 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1}$. Temperatur der Reaktionsmischung: $t_1 = +17,4^\circ\text{C}$. Zusatz von 35 ml Wasser der Temperatur $t_2 = +18,8^\circ\text{C}$. Erhaltene Mischtemperatur $t_3 = +21,0^\circ\text{C}$. Theoretische Mischtemperatur: $t_4 = +18,1^\circ\text{C}$. Temperaturdifferenz $d = t_3 - t_4 = 2,9^\circ\text{C}$. Spezifische Wärme des Äthers: $c_1 = 0,56 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$. Spezifische Wärme der Äther-Wasser-Mischung: $c_2 = 0,5(c_1 + 1) = 0,78 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$. Freigewordene Wärmemenge: $Q = c_2 d(m_A + m_W) + Wd = 180,6 \text{ cal}$. Umgerechnet: $40 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Untersuchung der entstandenen Stoffe:

Ansatz: 100,86 mMol SOCl_2 (12g)
99,86 mMol t-BuOOH (9g)
200 ml Äther

Reaktionen der entstandenen Lösung:

RS(O)OOH :-, Cl :+, SO_4 :+, SO_2 :+, H_2O_2 :-.

Destillation der entstandenen Lösung:

Bei +45°C (14 mm) ging eine farblose Flüssigkeit über, die mit Wasser versetzt, folgende Reaktionen zeigte:

SO_4 :-, H_2O_2 :-, RS(O)OOH :-, Cl : schwach+, SO_2 : schwach+.

4. Reaktion mit Pyridin:

Ansatz: 100,86 mMol SOCl_2 (12g)
99,86 mMol t-BuOOH (9g)
505,66 mMol Pyridin (40g)
200 ml Äther

Reaktionen des Niederschlages:

Cl :+, H_2O_2 :-, SO_4 :+, RS(O)OOH :-, SO_2 :-, Py :+.

Reaktionen des Filtrates:

Cl :+, SO_2 :+, SO_4 : schwach+, H_2O_2 :-, RS(O)OOH :-.

Versuch 21

Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium

1. Reaktion in Ätherlösung:

Ansatz: 21,208 mMol SOCl_2 (10 ml SOCl_2 -Äther)
22,300 mMol t-BuOONa (2,5g)
100 ml Äther

Untersuchung des Niederschlages:

SO_4 :+, H_2O_2 :-, RS(O)OOH :-, Cl :+.

Untersuchung des Filtrates:

Cl :-, RS(O)OOH :-, H_2O_2 :-, SO_4 :+.

2. Quantitative Erfassung der Reaktion:

Ansatz: 21,208 mMol SOCl_2 (10 ml SOCl_2 -Äther)
44,600 mMol t-BuOONa (5g)
100 ml Äther

Menge des erhaltenen Niederschlages: 2,5403 g. Dies entspricht 43,462 mMol NaCl.

Einwage: 44,7 mg Niederschlag. Verbrauch: 7,3 ml 0,1n-AgNO₃ (F=1,023). Dies entspricht 26,5 mg Cl = 43,7 mg NaCl.

Der Niederschlag bestand zu 97,76 % aus NaCl.

Bei der Titration der entstandenen Menge Säure im Filtrat mit Pyridin-Ätherlösung wurden 23,055 mMol H₂SO₄ gefunden.

Bei der Titration der entstandenen Menge Säure im Filtrat in wässriger Lösung mit NaOH wurden 22,760 mMol H₂SO₄ gefunden.

3. Reaktion in Eisessiglösung:

Ansatz: 21,142 mMol SOCl₂ (1,5 ml)
22,300 mMol t-BuOONa (2,5g)
100 ml Eisessig

Untersuchung des Niederschlages:

H₂O₂:-, RS(O)OOH:-, Cl:+, SO₄:-, SO₂:-.

Untersuchung des Filtrates:

H₂O₂:-, RS(O)OOH:-, Cl:+, SO₄:+, SO₂: schwach+.

Der Rest des Filtrates wurde der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen:

Fraktion 1: +25°C (1 mm) H₂O₂:-, ROOH:-, Cl:-, S:-.

Fraktion 2: +100°C (1 mm) Stechender Geruch, S:-, H₂O₂:-,
ROOH:-, Cl:+.

Bei der Destillation trat weitgehende Verkohlung ein.

Versuch 22

Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxidaluminium

Untersuchung des Niederschlages:

Cl:+, Al:+, H₂O₂:-, SO₂:-, RS(O)OOH:-.

Untersuchung des Filtrates:

SO₂:+, H₂O₂:-, RS(O)OOH:-, Cl:+, SO₄:+.

5. Versuche zur Darstellung einer Diperoxomonoschwefelsäure

Versuch 23

Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 99,954 mMol H_2O_2 (3,4g)
100,01 mMol SO_2Cl_2 (13,5g)

Versuch 24

Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid in Äther

1. Messung des entweichenden HCl:

Bei allen angestellten Versuchen wurde kein Sulfat in der Vorlage gefunden. Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

mMol SO_2Cl_2	gel. in ml Äther	mMol H_2O_2	gel. in ml Äther	Ungefähres Molverh. $\text{SO}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2\text{O}_2$	Tem- pera- tur in °C	Reak- tions- zeit in min	% Cl gef. in Vorl.	% Cl gef. im Rückst.
4,43	7,7	8,77	5	1 : 2	+20	15	96,5	2,98
2,9	5	-	-	1 : 0	+20	15	96,6	2,73
6,15	10	6,40	5	1 : 1	-20	30	43,5	55,1
1,58	5	1,58	1,2	1 : 1	-20	180	88,0	10,8
1,58	5	-	-	1 : 0	-20	180	87,7	10,7
1,58	5	1,58	1,2	1 : 1	+20	15	96,8	2,53

2. Sulfurylchlorid und Diäthyläther:

Ansatz: 160 g Diäthyläther
80 g Sulfurylchlorid

Das Reaktionsprodukt wurde unter Zusatz von Wasser mit K_2CO_3 neutralisiert, die Ätherphase abgetrennt und der Äther im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es blieb eine Flüssigkeit zurück, die folgende Eigenschaften aufwies:

Ölige Konsistenz, Stechender Geruch, wirkt tränenerregend, verbraucht langsam KMnO_4 , verbraucht kein Jod und enthält

keinen S und kein Cl.

3. Beobachtung der Reaktionswärme:

Ansatz: 99,954 mMol H_2O_2 (3,4g)
 100,01 mMol SO_2Cl_2 (13,5g)
 200 ml Äther

4. Verbrauch an Wasserstoffperoxid:

Ver- such Nr.	mMol H_2O_2	gelöst in ml Äther	mMol SO_2Cl_2	gelöst in ml Äther	Ungefähres Mol- verhältnis $\text{SO}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2\text{O}_2$	% aufge- brauchtes H_2O_2
1	3,46	2	3,20	5	1 : 1,08	76,5
2	3,46	2	1,28	2	1 : 2,7	57,4
3	3,46	2	0,64	1	1 : 5,4	31,0
4	3,46	2	0,448	0,7	1 : 7,7	28,0
5	3,46	2	0,064	0,1	1 : 54	1,0

5. Isolierung des Reaktionsproduktes:

Ansatz: 99,954 mMol H_2O_2 (3,4g)
 50,005 mMol SO_2Cl_2 (6,75g)
 100 ml Äther

Bei der Sublimation verwendete man ein Wasserbad von $+70^\circ\text{C}$, die weißen Kristallnadeln sublimierten an einen Kühlfinger der auf -20°C gehalten wurde. Die erhaltene Verbindung zeigte folgende Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen. Löslich in Äther, Dioxan, Benzol, Alkohol und Dimethylformamid. TiOSO_4 :- TiOSO_4 gelöst in 90 %iger Schwefelsäure: Starke Gelbfärbung. Aufschluß mit conc. HNO_3 und Zusatz von: BaCl_2 :-, AgNO_3 :-.

Detonation fand bei Berührung, Schlag und Erwärmen statt. Die Umkristallisation gelang mit Äther. Läßt man die Substanz auf einem Tonteller liegen, so ist sie nach etwa 10 Minuten völlig verdampft, was auf einen hohen Dampfdruck der Substanz schließen läßt. Die Substanz besaß einen stechenden, dem Acetaldehyd ähnlichen, Geruch. Trotz der Gefährlichkeit der Substanz explodierte sie beim vorsichtigen Erwärmen meistens erst

oberhalb des Schmelzpunktes, so daß Schmelzpunktsbestimmungen durchgeführt werden konnten. Das zweimal aus Äther umkristallisierte Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von $+64,5^{\circ}\text{C}$. Zwei Molekulargewichtsbestimmungen in Benzollösung mit dem Beckmannschen Molekulargewichtsbestimmungsapparat ergaben folgende Werte: 126,9 und 119,1.

6. Ausschaltung von Fehlschlüssen:

a) Ein Liter Äther, der mehrere Monate gestanden hat, wurde bei einem Druck von 100 mm destilliert und der Rückstand bei 20 mm Druck auf $+80^{\circ}\text{C}$ erhitzt. An dem auf -20°C gekühlten Kühlfinger der Apparatur konnte kein sublimiertes Peroxid gefunden werden. Als zweiter Versuch wurde der Diäthyläther zunächst von Autoxydationsprodukten befreit. Dazu schüttelte man ihn längere Zeit mit einer konzentrierten Lösung von FeSO_4 und NaHSO_3 . Darauf wurde der Äther abgetrennt, mit Natronlauge und dann noch zweimal mit Wasser gewaschen und destilliert. Daraufhin wiederholte man den Ansatz von Versuch 24, Abschnitt 5 und erhielt dabei ungefähr die gleiche Menge Diäthylidendiperoxid.

b) 50 mMol SO_2Cl_2 wurden mit 50 ml Äther umgesetzt, der Äther abgezogen und wieder bei 20 mm Druck auf $+80^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Am Kühlfinger konnte kein Diäthylidendiperoxid beobachtet werden.

c) 100 mMol 100 %iges H_2O_2 wurden in 50 ml Äther gelöst, der Äther abgezogen und wieder bei 20 mm Druck auf $+80^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Auch bei diesem Versuch konnte kein Diäthylidendiperoxid am Kühlfinger beobachtet werden.

7. Katalytische Wirkung von SO_2Cl_2 :

ml SO_2Cl_2 - Äther	ml H_2O_2 - Äther	mMol SO_2Cl_2	mMol H_2O_2	Ausbeute an Diäthyliden- diperoxid in mg
1,0	34,0	0,64	58,242	-
10,0	34,0	6,39	58,242	98,2
11,0	17,0	7,03	29,12	108,7
23,0	34,0	14,70	58,242	204,3

Versuch 25

Sulfurylchlorid und Natriumperoxid

Ansatz: 24,182 mMol SO_2Cl_2 (3,264g)
64,119 mMol Na_2O_2 (5g)
100 ml Petroläther

1 ml Petroläther verbrauchte 4,9 ml 0,1n- AgNO_3 ($F=0,987$). Nach einstündigem Umsatz bei $+25^\circ\text{C}$ änderte sich dieser Wert nicht. Rührte man eine weitere Stunde bei $+62^\circ\text{C}$, so verbrauchte 1 ml entnommener Petroläther 4,7 ml 0,1n- AgNO_3 ($F=0,987$).

Versuch 26

Sulfurylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Ansatz: 11,113 mMol SO_2Cl_2 (1,5g)
22,192 mMol t-BuOOH (2g)

6. Versuche zur Darstellung einer Diperoxodischwefelsäure

Versuch 27

Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 9,3 mMol $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (2g)
20,579 mMol H_2O_2 (0,7g)

Versuch 28

Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid in Äther

Ansatz: 27,9 mMol $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (6g)
61,737 mMol H_2O_2 (2,1g)
100 ml Äther

II. Peroxosäuren des Selen

7. Darstellung der peroxoselenigen Säure

Versuch 29

Selen und Ammoniumperoxodisulfat

532,5 mg Se wurden 30 Minuten bei +20°C mit 20 ml einer 37,5 %igen Ammoniumperoxodisulfatlösung geschüttelt. Es gingen 16,3 mg Se in Lösung. 1 ml obiger Lösung verbrauchte: Vor der Auflösung von Se: 0,25 ml 0,1n-NaOH (F=1,008). Nach der Auflösung von Se: 0,4 ml 0,1n-NaOH (F=1,008). Auch bei +100°C lösten sich keine beträchtlichen Mengen Selen auf. Die qualitativen Nachweisreagenzien 8-11 (siehe Analytische Verfahren) auf Peroxosäuren schlugen nur schwach positiv an.

Versuch 30

Selendioxid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 33,331 mMol H_2O_2 (1,1338g)

33,333 mMol SeO_2 (3,6986g)

Die qualitativen Reagenzien auf Peroxosäuren (8-11) sprachen positiv an. Der Smp. des Gemisches lag im Bereich -40°C bis -50°C.

	1 ml Reak- tionslösung	1 ml H_2SeO_3 -Ver- gleichslösung	1 ml H_2O_2 - $HClO_4$ - Vergleichslösung
ml 0,1n-NaOH	3,48	3,9	4,8
ml 0,1n- $KMnO_4$	7,75	-	8,45
ml 0,1n- $Na_2S_2O_3$	4,69	0,2	0,5

Versuch 31

Wasserstoffperoxid und selenige Säure

Aus einer großen Anzahl von Versuchen wurden folgende ausgewählt:

	1	2	3
Menge H_2SeO_3 in g	2,6	4,3	10,0
Menge H_2O_2 in g	1,0	3,0	7,7
Menge H_2O in g	52,0	7,0	5,0
<u>1 ml Reaktionsmischung zeigte folgende</u> <u>Reaktionen:</u>			
Verbrauch an 0,1n-NaOH in ml	3,9	27,3	27,6
Verbrauch an 0,1n-KMnO ₄ in ml	12,5	168,9	344,0
KJ + Stärke, Verbrauch an 0,1n-Na ₂ S ₂ O ₃	4,1	28,3	46,6
KBr-Zusatz, Verbrauch an 0,1n-As ₂ O ₃ in ml		0,5	
Verhalten gegen Peroxosäurereagenzien 8-11	+	stark+	stark+
BaCl ₂ + verd. HCl	-	-	-
<u>1 ml H₂SeO₃-Vergleichslösung:</u>			
Verbrauch an 0,1n-NaOH in ml	4,2	27,4	27,4
KJ + Stärke, Verbrauch an 0,1n-Na ₂ S ₂ O ₃	0,2	11,8	11,8
KBr-Zusatz, Verbrauch an 0,1n-As ₂ O ₃ in ml		0	0
<u>1 ml H₂O₂-HClO₄-Vergleichslösung:</u>			
Verbrauch an 0,1n-NaOH in ml	5,5	29,2	28,0
Verbrauch an 0,1n-KMnO ₄ in ml	15,5	171,0	348,0
KJ + Stärke, Verbrauch an 0,1n-Na ₂ S ₂ O ₃	0,1	2,9	3,3
KBr-Zusatz, Verbrauch an 0,1n-As ₂ O ₃ in ml		0	
Prozentgehalt der peroxoselenigen Säure in der Reaktionsmischung (abgerundeter Wert)	3	10	23

Die Lösung des Versuches 3 wurde fernerhin noch mit K_2CO_3 neutralisiert. 1 ml der neutralen Lösung verbrauchte nach Zusatz von KJ noch 12,7 ml 0,1n-Na₂S₂O₃-Lösung.

Versuch 32

Autoxydation einer Natriumselenitlösung

2g H_2SeO_3 wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 2n-NaOH genau neutralisiert. Bei Zusatz von TiOSO_4 zu der autoxydierten Lösung wurde keine Gelbfärbung erhalten.

Versuch 33

Selendioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Ansatz: 200,07 mMol SeO_2 (22,2g)
199,72 mMol t-BuOOH (18g)

In einem Dreihalskolben wurde unter heftigem Rühren das feinstgepulverte SeO_2 langsam in das t-BuOOH eingetragen. Selbst bei $+30^\circ\text{C}$ trat noch keine Reaktion ein, das SeO_2 blieb ungelöst als weißer Bodenkörper zurück.

Versuch 34

Selendioxid und Natriumperoxid

Ansatz: 9,523 mMol SeO_2 (1,0566g)
38,47 mMol Na_2O_2 (3g)

Versuch 35

Chloroselenigsäureäthylester und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 50 mMol H_2O_2 (1,7008g)
50 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSe}(\text{O})\text{Cl}$ (8,7739g)
60 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (4,7462g)

Das 100 %ige H_2O_2 und das Pyridin wurden in Äther gelöst und bei -78°C eine Auflösung des Chloroselenigsäureäthylesters in Äther zugefügt.

Versuch 36

Seleninylchlorid und Wasserstoffperoxid

Aus den zahlreichen unternommenen Versuchen wurde folgender herausgegriffen:

Ansatz: 5,506 mMol SeOCl_2 (913,2 mg)
5,527 mMol H_2O_2 (188 mg)

Die vorgelegte Natronlauge wurde mit HNO_3 neutralisiert und das enthaltene Chlorid nach Mohr bestimmt:

Verbrauch: 49,5 ml 0,1n-AgNO₃. Dies entspricht: 175,5 mg Cl.
 Unter der Annahme, daß 1 Mol HCl entweicht, müßten theoretisch 195,2 mg Cl gefunden werden. Es wurden also 89,9 % der theoretisch nach Gl.(78) geforderten HCl-Menge gefunden. Im Reaktionsgemisch konnte kein sechswertiges Selen gefunden werden. Beim Zusatz von KJ und Stärke und der schnellen Titration mit Na₂S₂O₃ erhielt man einen Verbrauch von 75,5 ml 0,1n-Na₂S₂O₃ (F=0,971). Dies entspricht 124,7 mg H₂O₂ (vorliegend als ClSe(O)OOH). Es lagen also 66,3 % der theoretisch nach Gl.(78) geforderten Verbindung vor, 10,1 % des Materials ist noch nicht umgesetztes SeOCl₂ und der Rest war der Zersetzung nach Gl.(80) zuzuschreiben.

8. Darstellung der Peroxomonoselensäure

Versuch 37

Selenrioxyd und Wasserstoffperoxid

Zu 2 ml 100 %igem H₂O₂ wurden solange festes SeO₃ gegeben, bis keine Reaktion mehr stattfand. Untersuchung des in 30 ml Eiswasser aufgelösten Reaktionsproduktes:

H₂O₂:+, SeO₄:+, SeO₅:+, HO₃SeOSeO₃H:-.

1 ml in Wasser aufgelöstes Reaktionsprodukt verbraucht:

ml 0,1 n-KMnO ₄	ml 0,1 n-NaOH	(+KJ) ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃
35,8	1,47	4,0

1 ml Vergleichslösung verbraucht:

ml 0,1n- KMnO ₄	ml 0,1n- NaOH	ml 0,1n- Na ₂ S ₂ O ₃
62,7	1,7	0,29

In 1 ml in Wasser aufgelöstem Reaktionsprodukt lagen 32,2 mg H₂SeO₅ vor, das entsprach einer etwa 3 %igen wässrigen H₂SeO₅-Lösung.

Analyse des weißen Nebels:

a) Absorption in Wasser:

Verbrauch: 13,7 ml 0,1n-KMnO₄. Dies entspricht 0,685 mmol H₂O₂.

1,4 ml 0,1n-NaOH. Dies entspricht 0,07 mMol H_2SeO_4 .
Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Se} = 9,78 : 1$

b) Absorption in Natronlauge:

Verbrauch: 15,8 ml 0,1n-KMnO₄. Dies entspricht: 0,79 mMol H_2O_2 .
Selenfällung: 4,9 mg Se. Dies entspricht: 0,062 mMol Se.
Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Se} = 12,74 : 1$

c) Kondensation mit flüssiger Luft:

Verbrauch: 6,6 ml 0,1n-KMnO₄. Dies entspricht: 0,33 mMol H_2O_2 .
0,8 ml 0,1n-NaOH. Dies entspricht: 0,04 mMol H_2SeO_4 .
Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Se} = 8,25 : 1$

Versuch 38

Selentrioxid und Wasserstoffperoxid in Essigsäureanhydrid

Ansatz: 5,826 mMol SeO_3 (20 ml Lösung)
5,848 mMol H_2O_2 (1,9 ml Lösung)

Analyse vor Abzug des Lösungsmittels: SeO_5 :+, $\text{HO}_3\text{SeOOSeO}_3\text{H}$:-.
1 ml + KJ + Stärke: Verbrauch von 1,47 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies
entspricht 11,8 mg H_2SeO_5 . Es handelte sich also um eine etwa
1 %ige H_2SeO_5 -Lösung.

Versuch 39

Darstellung von Pyridiniumperoxoselenat

Ansatz: 1,728 mMol $\text{SeO}_3 \cdot \text{Py}$ (356 mg)
1,746 mMol H_2O_2 (59,4 mg)

Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ml H_2O und 10 ml 5 %ige KJ-
Lösung versetzt und schnell mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert:

Verbrauch: 13,1 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht 22,3 mg H_2O_2
(vorliegend als $\text{Py} \cdot \text{H}_2\text{SeO}_5$).

Versuch 40

Selentrioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Zu 2 ml t-BuOOH wurde solange SeO_3 gegeben, bis keine Reaktion
mehr stattfand. Untersuchung des in H_2O aufgelösten Reaktions-
produktes: H_2Se -Geruch. Se-Ausscheidung. SeO_5 :-, $\text{HO}_3\text{SeOOSeO}_3\text{H}$:-.

Versuch 41

Selentrioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

in Essigsäureanhydrid

Ansatz: 0,763 mMol SeO_3 (5 ml Lösung)

14,328 mMol t-BuOOH (12 ml Lösung)

Messung der Wärmetönung:

Wasserwert des Reaktionsgefäßes: $W = -1,78 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1}$.

Freigewordene Wärmemenge $Q = m \cdot dt \cdot c + W \cdot dt$

m = Menge Lösungsmittel, dt = Temperaturdifferenz, c = Spezifische Wärme von Essigsäureanhydrid.

ml SeO_3 - Ac_2O insgesamt	ml t-BuOOH- Ac_2O insgesamt	Ausgangs- tempera- tur	Misch- tempe- ratur	Temperatur- differenz	Freige- wordene Wärmemenge
5	2	21,5	50,0	28,5	150,5
5	4	21,5	29,5	8,0	50,2
5	6	21,5	27,6	6,1	44,4
5	8	21,5	26,9	5,4	44,7
5	10	21,5	25,2	3,7	34,3
5	12	21,5	24,9	3,4	35,0

Summe $Q = 359,1 \text{ cal}$. Berechnet auf 1 Mol SeO_3 :

$$Q = 470,7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Untersuchung der Reaktionsmischung: $\text{SeO}_6:-$, $\text{HO}_3\text{SeOOSeO}_3\text{H}:-$.

Versuch 42

Selentrioxid und Natriumperoxid

Ansatz: 0,54g SeO_3

2,0 g Na_2O_2

Untersuchung der vom Na_2O_2 abgegossenen und mit Wasser ver-

setzten Ac_2O -Lösung: H_2O_2 : schwach +, $\text{SeO}_6:-$, $\text{HO}_3\text{SeOOSeO}_3\text{H}:-$.

Versuch 43

Selensäure und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 102,89 mMol H_2O_2 (3,5g 100 %iges H_2O_2)
 100,02 mMol H_2SeO_4 (14,5g 100 %ige H_2SeO_4)

Untersuchung des mit Eiswasser versetzten Reaktionsgemisches:
 SeO_4 :+, H_2O_2 :-, SeO_5 :-, $\text{HO}_3\text{SeOSeO}_3\text{H}$:-.

Versuch 44

Selensäure und Wasserstoffperoxid in Wasser

Die Versuche wurden alle bei 0°C durchgeführt. Aus der Vielzahl der bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Untersuchungen seien folgende zwei Versuche herausgegriffen:

A: 72,5 ml 5 %ige H_2SeO_4 + 17 ml 5 %iges H_2O_2 .

B: 72,5 ml 30 %ige H_2SeO_4 + 17 ml 30 %iges H_2O_2 .

	A	B
Anwesenheit von SeO_4	+	+
Anwesenheit von SeO_5	+	+
Anwesenheit von $\text{HO}_3\text{SeOSeO}_3\text{H}$	-	-
<u>1 ml Reaktionsgemisch verbrauchte:</u>		
ml 0,1 n-KMnO ₄	7,7	33,2
ml 0,1 n-NaOH	5,7	32,8
+ KJ: ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃	1,0	14,7
<u>1 ml H_2SeO_4-Vergleichslösung verbrauchte:</u>		
ml 0,1 n-NaOH	5,7	33,4
+ KJ: ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃	0,2	1,45
<u>1 ml H_2O_2-HClO₄-Vergleichslösung verbrauchte:</u>		
ml 0,1 n-KMnO ₄	8,0	33,3
ml 0,1 n-NaOH	6,0	33,0
+ KJ: ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃	0,2	2,3
ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ nur auf H_2SeO_5 bezogen	0,6	11,0
Prozent H_2SeO_5 im Reaktionsgemisch (abgerundet)	0,4	8,9

Bei Verwendung von Lösungen höherer Konzentrationen, stieg auch die Menge der im Gleichgewicht vorliegenden H_2SeO_5 an. Im Bereich höherer Konzentrationen tritt aber zunehmende Zersetzung der gebildeten H_2SeO_5 in H_2SeO_4 und O_2 ein.

Titration eines H_2SeO_4 - H_2O_2 -Gemisches mit 0,1 n- As_2O_3 :

1 ml dieses Gemisches verbrauchte: 114,0 ml 0,1 n-NaOH
60,3 ml 0,1 n- KMnO_4

Nach Zusatz von KBr:

Minuten	0	1	4	5	9	12	37	54	85
ml 0,1n- As_2O_3	3,79	4,01	4,18	4,75	5,35	5,95	7,86	9,88	12,79
	104	111	117	127	145				
	14,2	14,85	18,5	18,85	19,9				

Titration eines HClO_4 - H_2O_2 -Gemisches mit 0,1 n- As_2O_3 :

1 ml dieses Gemisches verbrauchte: 103,3 ml 0,1 n-NaOH
62,0 ml 0,1 n- KMnO_4

Nach Zusatz von NaBr:

Minuten	0	3	8	14	30	58	77	95	135
ml 0,1n- As_2O_3	0,07	0,22	0,45	0,74	1,34	2,16	2,82	3,72	4,16

Versuch 45

Selensäure und Wasserstoffperoxid in Äther

Ansatz: 45,360 mMol H_2SeO_4 (10 ml Lösung)

45,245 mMol H_2O_2 (7,2 ml Lösung)

Es wurde mit 10 ml eiskaltem Wasser extrahiert und mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert. Untersuchung der neutralisierten Lösung: H_2O_2 :+, SeO_4 :+, SeO_5 :+, $\text{HO}_3\text{SeOSeO}_3\text{H}$:-.
1 ml verbrauchte: 11,3 ml 0,1 n-NaOH.

+ KJ: 18,3 ml 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht:
187,5 mg Na_2SeO_5 .

Die noch vorliegende Säurekonzentration verursacht mit dem vorhandenem Wasserstoffperoxid höchstens einen Verbrauch von 0,5 ml 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Versuch 46

Anreicherung der Peroxomonoselensäure

Ansatz: 17g 30 %iges H_2O_2
72,5g 30 %ige H_2SeO_4

Versuch 47

Selensäure und Tertiär-Butylhydroperoxid

Ansatz: 124,16 mMol H_2SeO_4 (18g)
247,43 mMol t-BuOOH (22,3g)

Untersuchung der oberen Schicht: ROOH:+, SeO_4 :+.

Untersuchung der weißen Kristalle:

Geruch: Schwach organisch.

Löslich in: Wasser, Säuren und Laugen.

Wenig löslich in: Dioxan, Methanol, Dimethylformamid, Essigsäureanhydrid und Eisessig.

Unlöslich in: Äthanol, Propanol, Äther, Chloroform, Tetra, Petroläther und Aceton.

Smp.: +82°C. Oberhalb des Schmelzpunktes begann sich die Substanz zu zersetzen, sie wurde dabei zuerst gelb und dann rot. In wässriger Lösung reagierte die Substanz stark sauer. Beim Entzünden verbrannte der Stoff mit blauer Selenflamme. Die wässrige Lösung der Substanz zeigte folgende Reaktionen:

ROOH:-, H_2O_2 :-.

Bromwasser: Wurde kräftig und anhaltend entfärbt.

KMnO_4 -Lösung: Wurde kräftig und anhaltend entfärbt.

Jod-Lösung: Starke Selenausscheidung.

Halbkonzentrierte HCl: Zitronengelbe Trübung und Niederschlag von Selen (Abfiltriert und als solches nachgewiesen).

AgNO_3 : Weißer Niederschlag, der nach einiger Zeit schwarz wurde und sich beim Erwärmen sofort schwarz färbte.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: Gelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit grau wurde und sich beim Erwärmen sofort schwarz färbte.

Selen-Analyse:

Einwage: 227,5 mg Substanz.

Gefunden: 135,8 mg Se. Dies entspricht: 59,69 % Se.

Selengehalt der Verbindung t-BuHSe₂O₃: 59,81 % Se.

Versuch 48

Selensäure und Natriumperoxid

Ansatz: 33,11 mMol H₂SeO₄ (12g 40 %ige H₂SeO₄)

32,06 mMol Na₂O₂ (2,5g)

Untersuchung der erhaltenen Lösung:

SeO₄ :+, SeO₅ :+, HO₃SeOOSeO₃H:-.

1 ml verbrauchte nach Zusatz von KJ: 30,4 ml 0,1N-Na₂S₂O₃.

Dies entspricht: 311,5 mg Na₂SeO₅.

Da nur eine schwach saure Lösung vorlag, war der Thiosulfat-verbrauch fast vollständig dem Peroxomonoselenat zuzuschreiben.

Versuch 49

Kaliumselenat und Wasserstoffperoxid

Reaktionen der vereinigten 5 %igen wässrigen Lösungen:

H₂O₂ :+, SeO₄ :+, SeO₅ :-, HO₃SeOOSeO₃H:-.

Für den zweiten Versuch wurden 15g K₂SeO₄ mit 50 ml Perhydrol 54 Stunden bei +10°C und 20 mm Druck umgesetzt. Untersuchung der erhaltenen Lösung:

H₂O₂ :+, SeO₄ :+, SeO₅ :-, HO₃SeOOSeO₃H:-.

Versuch 50

Selensäuremethylester und Wasserstoffperoxid

Die Lösung wurde bei Raumtemperatur mit Perhydrol versetzt, die Reaktionsmischung ergab bei ihrer Untersuchung:

SeO₄ :+, H₂O₂ :+, SeO₅ :-, HO₃SeOOSeO₃H:-.

Versuch 51

Nitrosylselensäure und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 65,53 mMol H_2SeO_4 (10g 95 %ige H_2SeO_4)
65,22 mMol NaNO_2 (4,5g)
73,5 mMol H_2O_2 (2,5g 100 %iges H_2O_2)

Untersuchung der Reaktionslösung:

SeO_4^{2-} , H_2O_2 , SeO_5^{2-} , $\text{HO}_3\text{SeOSeO}_3\text{H}$:-.

Versuch 52

Chloroselensäure und Wasserstoffperoxid

a) Darstellung der Chloroselensäure:

Eine eingewogene Menge von 427,3 mg SeO_3 wurde in eine Falle gegeben und bei etwa -30°C ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff eingeleitet. Das erhaltene Produkt wurde durch kurzes Anlegen eines Vakuums von der größten Menge des überschüssig vorliegenden Chlorwasserstoffs befreit. Darauf wurde die Substanz in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen. Während die quantitative Bestimmung von Selen durch Reduktion zum elementaren Selen von Chloridionen nicht gestört wird, ist die quantitative Chloridbestimmung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Selenationen mit der Schwierigkeit verbunden, daß stets Silberseleat mitgefällt wird. Wie an Versuchen mit Selensäure- und Salzsäurelösungen bekannter Konzentrationen festgestellt wurde, bewährt sich am besten folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlorid neben Selenat:

Zur Bestimmung des Selengehaltes wird ein Teil der Lösung wie üblich mit halbkonzentrierter Salzsäure und Natriumhydrogensulfit zur Stufe des elementaren Selens reduziert.

Ein anderer Teil der Lösung wird auf $+100^\circ\text{C}$ erhitzt und mit Silbernitrat die Summe von $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{SeO}_4$ gefällt und als solches gewogen. Bringt man von dieser Summe das Selen in Abzug, so erhält man die vorliegende Chloridmenge.

Die oben dargestellte Chloroselensäure lieferte, berechnet auf das insgesamt vorliegende Lösungsmittelvolumen, folgende Analysenwerte:

1. Selenfällung: 263,7 mg Se.

2. Fällung der Silbersalze: 1720,5 mg $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{SeO}_4$.

263,7 mg Se entsprechen 1198 mg Ag_2SeO_4 bzw. 424 mg SeO_3 . Es bleibt also eine Differenz von 522,5 mg AgCl . Dies entspricht 129,3 mg Cl. Berechnet auf die Chloroselensäure erhält man also folgende Prozentzahlen:

Theoretisch: 48,3 % Se 21,7 % Cl.

Gefunden: 47,1 % Se 23,1 % Cl.

b) Darstellung der Peroxomonoselensäure:

Ansatz: 2,446 mMol SeO_3 (310,5 mg)

2,446 mMol H_2O_2 (83,2 mg 100 %iges H_2O_2)

Die in der Natronlauge adsorbierte Menge HCl wurde nach Mohr titriert. Verbrauch: 22,8 ml 0,1n- AgNO_3 . Dies entspricht: 2,28 mMol $\text{HCl} = 83,14$ mg $\text{HCl} = 93,2$ % der theoretisch nach Gl.(110) geforderten Menge. Die verlorenen 6,8 % waren der ungenügenden Adsorption zuzuschreiben, ferner blieb noch etwas HCl in der H_2SeO_5 gelöst. Die Schnelltitration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ergab einen Verbrauch von 48,5 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht 2,425 mMol H_2SeO_5 oder einer H_2SeO_5 von einer Reinheit von 99,14 %. Die Fällung von Selen aus dieser Lösung ergab 189,4 mg Se = 2,399 mMol Se.

9. Versuche zur Darstellung einer Peroxodiselensäure

Versuch 53

Chloroselensäure und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 5,722 mMol SeO_3 (726,4 mg)

2,881 mMol H_2O_2 (98,0 mg 100 %iges H_2O_2)

Titration der vorgelegten Natronlauge nach Mohr: Verbrauch 27,9 ml 0,1n- AgNO_3 . Dies entspricht: 2,79 mMol Cl. Das Reaktionsgemisch ergab mit Wasser, KJ-Lösung und Stärkelösung

übergossen bei der schnellen Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ einen Verbrauch von 57,1 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht 2,855 mMol H_2SeO_5 .

Versuch 54

Versuch zur Darstellung eines Urotropinderivates

Der erhaltene weiße Niederschlag zeigte folgende Reaktionen: ROOH:+, Se:-. Erhitzen im Reagenzglas: Sehr helle und scharfe Detonation.

Einwage: 377,6 mg. Die Substanz wurde in warmer und verdünnter Schwefelsäure gelöst, wieder abgekühlt und mit KMnO_4 -Lösung titriert. Verbrauch: 108,3 ml 0,1n- KMnO_4 . Dies entspricht 5,415 mMol einer Peroxogruppen enthaltenden Substanz. Berechnete man die Einwage auf die Substanz Hexamethylentriperoxid-diamin, so wurden 1,814 mMol eingewogen, wobei dieser Wert noch mit 3 zu multiplizieren ist, da die Verbindung drei Peroxogruppen enthält. Der so errechnete Wert von 5,442 mMol stimmt gut mit dem gefundenen Wert überein.

III. Peroxosäuren des Tellurs

10. Versuche zur Darstellung einer peroxotellurigen Säure

Versuch 55

Tellur und Ammoniumperoxodisulfat

15 g Ammoniumperoxodisulfat wurden in 25 ml Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung verbrauchte 0,25 ml 0,1n-NaOH bei Verwendung von Methylrot als Indikator. Dann wurden 1,6212 g Tellur eingetragen und 30 Minuten bei +20°C geschüttelt. Es blieben 1,2524 g Tellur ungelöst, in Lösung gingen also 368,8 mg Te (=2,89 mMol Te). 1 ml dieser Lösung verbrauchte 7,2 ml 0,1n-NaOH. Es entstanden also 8,004 mMol H_2SO_4 .

Versuch 56

Tellurdioxid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 1 g TeO_2
10 ml Perhydrol

Versuch 57

Tellurige Säure und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 1 g H_2TeO_3
10 ml Perhydrol

Versuch 58

Tellurtetrachlorid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 3,518 mMol TeCl_4 (948 mg)
14,073 mMol H_2O_2 (478,7 mg 100 %iges H_2O_2)
Titration der vorgelegten NaOH nach Mohr: 17,4 ml 0,1n- AgNO_3 .
Dies entspricht 1,74 mMol HCl.
Rückstand + KJ + Stärke: 4,6 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht
0,23 mMol einer Peroxosäure.

11. Darstellung der Peroxomonotellursäure

Versuch 59

Tellurtrioxid und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 1 g TeO_3
10 ml 90 %iges H_2O_2
Im Filtrat konnte kein Tellur gefunden werden.

Versuch 60

Tellurtrioxid und Natriumperoxid

Ansatz: 1,1236 g TeO_3
3,0 g Na_2O_2
1 ml Lösung ergab nach Zusatz von KJ einen Verbrauch von
0,1 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Versuch 61

Ortho-Tellursäure und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 50 g 5 %ige Ortho-Tellursäure
8,25 ml Perhydrol

Die Lösung zeigte folgende Reaktionen:

TeO_4 :+, TeO_5 : schwach +, H_2O_2 :+.

1 ml Lösung wurde mit KJ versetzt und schnell titriert:
0,45 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Versuch 62

Kaliumtellurat und Wasserstoffperoxid

Ansatz: 6,8374 g $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
40,0 ml Perhydrol

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser wieder genau auf ein Volumen von 40 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit NaHCO_3 neutralisiert, mit KJ und Stärke versetzt und schnell mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert: 11,2 ml 0,1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht 160,1 mg K_2TeO_5 . Es sind also insgesamt 6,404 g K_2TeO_5 entstanden. Theoretisch hätten bei völligem Umsatz 6,3895 g K_2TeO_5 entstehen können.

Versuch 63

Bariumperoxomonotellurat und Schwefelsäure

Das nach der Fällung von BaTeO_5 erhaltene Filtrat enthielt kein K_2TeO_5 wie die Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigte. Das beim Zusatz von H_2SO_4 zum BaTeO_5 erhaltene Filtrat zeigte auch nach vorherigem Zusatz von KJ keinen Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Versuch 64

Kaliumperoxomonotellurat am Ionenaustauscher

1,5 ml der bei Versuch 62 erhaltenen K_2TeO_5 -Lösung wurde mit 8,5 ml Wasser verdünnt und diese Lösung durch den Ionenaustauscher Lewatit S 100 laufen lassen. Man spülte solange mit Wasser nach, bis die durchlaufende Lösung wieder neutral reagierte. Nach Zusatz von KJ wurde folgender $Na_2S_2O_3$ -Verbrauch erhalten: 15,2 ml 0,1n- $Na_2S_2O_3$. Wie ein Vergleich mit Versuch 62 ergab, trat fast kein Verlust an H_2TeO_5 auf. Das Filtrat wurde mit Natrium-hexanitrocobaltat(III) auf Kalium geprüft. Diese Nachweisreaktion wird durch die anwesenden Reagenzien nicht gestört. Es konnte kein Kalium mehr gefunden werden. Im Filtrat fiel die Nachweisreaktion auf Tellur positiv aus.

b) Darstellung der Ausgangsstoffe

Präparat 1

Bereitung von 100 %igem Wasserstoffperoxid

Zur Anreicherung von Wasserstoffperoxid wurde das in der Literatur ⁵³⁾ angegebene Verfahren der Wasserentziehung aus Perhydrol durch Vakuumdestillation verwendet. Es wurde eine schlifflose Apparatur mit Gummistopfen benützt, da raue Glasoberflächen leicht Explosionen auslösen können. Ein Produkt, das nach 6 Stunden Destillation gewonnen wurde, zeigte einen Gehalt von 89,3 % H_2O_2 . In der Literatur sind nun verschiedene Verfahren angegeben, wie man von diesem hochprozentigem Wasserstoffperoxid zu 100 %igem reinem Wasserstoffperoxid kommt. Diese Methoden (so z.B. die fraktionierte Kristallisation) haben alle den Nachteil, daß sie in mühsamen Verfahren nur eine schrittweise Entwässerung erlauben. Es wurde deshalb im Zusammenhang mit dieser Arbeit ein Verfahren ausgearbeitet, das in relativ kurzer Zeit die Gewinnung beliebig großer Mengen 100 %igen Wasserstoffperoxids erlaubt:

In einer Falle wurden etwa 10 g festes, gefrorenes 90 %iges Wasserstoffperoxid mit 100 ml Äther zusammengegeben. Es wurde mit einem Stopfen verschlossen und die Falle solange umgewendet, bis alles Wasserstoffperoxid geschmolzen war. Man vermeide zu starkes Durchschütteln der Lösung, da sich sonst eine Emulsion bildet. Bei dieser Prozedur bildeten sich zwei Schichten aus, eine wässrige und eine darüberstehende, ätherische Lösung von Wasserstoffperoxid. Man saugte die ätherische Lösung mit einer Pipette ab. Zu dieser Lösung gab man nun gekörntes Chlorcalcium und wendete das Reagenzglas ganz langsam und vorsichtig um, bis sich das Chlorcalcium etwa zur Hälfte in eine am Boden liegende Calciumchloridlösung verwandelt hatte. Auch hier vermied man zu starkes Schütteln, da sich sonst eine Emulsion und eine Staubaufschlammung bildete. Ab und zu mußte man hierbei auch kühlen, besonders wenn die Lösung Gasblasen entwickelte (Explosionsgefahr). Man kühle aber andererseits nicht zu stark, da sonst keine Trocknung

stattfindet. Die überstehende ätherische Lösung wurde wieder mit einer Pipette abgesaugt. Diese Lösung gab man nun zu Phosphorpentoxid, das mit etwas trockenem Äther überschichtet war. Der Zusatz soll bei -78°C stattfinden, da sich sonst zuviel Wärme entwickelt. Nach einigem Umschütteln erwärmte man die Lösung auf 0°C . Danach wurde die Lösung wieder mehrmals umgewendet, wobei man darauf achtete, daß das Phosphorpentoxid locker blieb und nicht zusammenklumpte. Diesen Trocknungsvorgang mit Phosphorpentoxid wiederhole man noch einmal.

Man kann die 90 %ige Lösung nicht direkt mit Phosphorpentoxid trocknen, da sonst Verbrennung und Explosion erfolgt. Die Überschichtung des Phosphorpentoxids mit Äther ist ebenfalls notwendig, da bei Zugabe von Phosphorpentoxid zu mit Chlorcalcium vorgetrockneter Wasserstoffperoxid-Ätherlösung eine zu hohe Wärmetönung auftritt.

Die so erhaltene wasserfreie ätherische Wasserstoffperoxidlösung wurde nun der Destillation unterworfen. Zunächst wurde im Wasserstrahlvakuum der Äther abgezogen und dann bei $+40^{\circ}\text{C}$ im Vakuum (1 mm) das reine Wasserstoffperoxid destilliert. Die Vorlage wurde auf $+5^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Man verwende keine Siedesteine und keine Siedekapillare. Am besten hat sich eine schlifflose Apparatur mit Gummistopfen bewährt.

Verfährt man genau nach dieser Vorschrift, so lassen sich gefährliche Explosionen auf ein Minimum reduzieren.

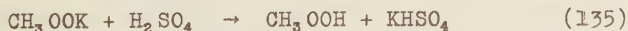
Präparat 2

Darstellung von Methylhydroperoxid

Dimethylsulfat wirkt auf Wasserstoffperoxid methylierend:



Durch Ansäuern mit Schwefelsäure wird die gesuchte Verbindung in Freiheit gesetzt:



Ansatz: 1,32 Mol H_2O_2 (150 ml Perhydrol)
0,793 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (100g)
1,497 Mol KOH (210g 40 %ige Kalilauge)

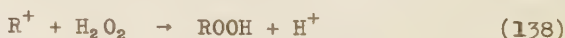
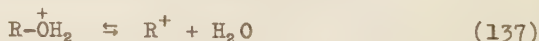
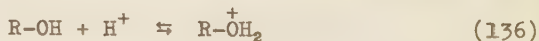
Es wurde nach der Vorschrift in der Literatur ⁵⁴⁾ verfahren bis auf die Tatsache, daß man anstelle der vorgeschriebenen speziellen Extraktionsapparatur in einem einfachen Scheidetrichter mit Äther extrahierte. So ist es zu erklären, daß die Ausbeuten relativ niedrig waren: Bei 6 Ansätzen obiger Größenordnung konnten insgesamt 12 g Methylhydroperoxid erhalten werden. Das sind 3,15 % der theoretischen Ausbeute, berechnet auf das eingesetzte Wasserstoffperoxid.

Bei der Darstellung beachte man die Gefährlichkeit des Methylhydroperoxids. Die niedrigsten Glieder der Alkylhydroperoxide sind am explosivsten. Bei organischen Hydroperoxiden richtet sich die Fähigkeit zum explosiven Zerfall nach dem Gehalt an peroxidischem Sauerstoff im Verhältnis zum gesamten Molekulargewicht ⁵⁵⁾. Fernerhin ist noch zu beachten, daß Methylhydroperoxid, auf die Haut gebracht, Entzündungen und tiefe Brandwunden hervorruft und daß es stoßempfindlich ist und heftig explodiert ³¹⁾.

Präparat 3

Darstellung von Tertiär-Butylhydroperoxid

Tertiär-Butylhydroperoxid zählt nicht gerade zu den gefährlichsten Hydroperoxiden, es kann aber trotzdem bei Erwärmen explodieren ⁵⁶⁾. Zur Darstellung wurde Tertiär-Butanol mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid umgesetzt, wobei das organische Hydroperoxid nach einem S_N1 -Mechanismus entsteht ⁵⁷⁾:



Man erhält bei diesem Verfahren neben dem Hauptprodukt Tertiär-Butylhydroperoxid auch noch in fast gleichen Mengen Di-tert.-Butylperoxid $(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_3$ als Nebenprodukt.

Ansatz: 1 Mol $(CH_3)_3COH$ (74,124g)
 1 Mol H_2SO_4 (140,11g 70 %ige H_2SO_4)
 1 Mol H_2O_2 (113,4g Perhydrol)

Bei der Darstellung wurde nach der in der Literatur ⁵⁸⁾ angegebenen Vorschrift verfahren. Die Trennung der beiden Peroxide wurde mit Natronlauge durchgeführt, in der sich nur das Tertiär-Butylhydroperoxid löste. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurde es dann wieder in Freiheit gesetzt.

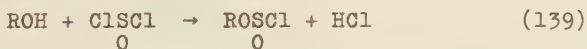
Das Tertiär-Butylhydroperoxid konnte nicht ganz ohne Gefahr destilliert werden, besonders bei Wegnahme des Vakuums ereigneten sich oft schwere Explosionen. Besonders zu empfehlen ist eine Apparatur mit absteigendem Schlangenkühler. Bei einer am Schluß der Destillation vorgekommenen schweren Explosion verfrügte sich die Explosionswelle im Schlangenkühler, so daß nur der vordere Teil der Apparatur weggerissen wurde, während die Hauptmenge des Destillats unversehrt blieb.

Ausbeute: 30,4 g Tertiär-Butylhydroperoxid (33,73 % Ausbeute).

Präparat 4

Darstellung von Chloroschwefligsäureisobutylester

Bei Zimmertemperatur reagiert Isobutanol mit Thionylchlorid in folgender Weise:



Der Alkohol wurde in geringem Überschuß eingesetzt.

Ansatz: 1,079 Mol Isobutanol (80g)

1,000 Mol Thionylchlorid (118,98g)

Das Präparat wurde nach der Vorschrift in der Literatur ^{59,60)} dargestellt.

Analyse: Eine bestimmte Menge des erhaltenen Esters wurde in Natronlauge gegeben und zur Vollendung der Verseifung einige Minuten umgeschüttelt. Daraufhin wurde angesäuert, genau neutralisiert und die Menge des erhaltenen Chlorids nach Mohr bestimmt. Einwage: 154,2 mg. Verbrauch: 10,1 ml 0,1n-AgNO₃ (F=0,998). Dies entspricht: 35,74 mg Cl = 23,18 % Cl.

Theoretischer Wert für den Chloroschwefligsäureisobutylester: 22,64 % Cl. Es handelte sich also vorwiegend um den gesuchten Ester, dem noch eine geringe Menge an SOCl₂ beigemengt war.

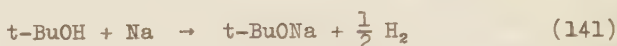
Präparat 5

Darstellung von Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium

Tertiär-Butylhydroperoxid vermag Salze zu bilden:



Das Natriumsalz wurde aber zweckmäßig nach folgender Methode ⁵⁶⁾ gewonnen:

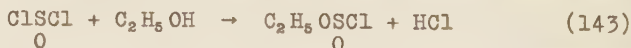


In 300 ml Tertiär-Butanol wurde klein geschnittenes Natrium gegeben und die Auflösung, wenn nötig, durch Erwärmen gefördert. Zu der noch heißen Lösung ließ man dann unter Umrühren überschüssiges Tertiär-Butylhydroperoxid zutropfen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur schied sich dann das Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium in der Lösung ab. Die gewonnenen weißen Kristalle wurden daraufhin abfiltriert und mit Petroläther gewaschen.

Präparat 6

Darstellung von Chloroschwefligsäureäthylester

Thionylchlorid reagiert mit Äthanol ⁵⁹⁾ in erster Stufe zu:



Ansatz: 1,0002 Mol SOCl_2 (119g)

0,9985 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (46g)

Man verfährt wie bei Präparat 4, nur daß hier das Erhitzen am Rückflußkühler entfällt. Das bei +38°C bei 19 mm siedende Präparat gab folgende Analysenwerte:

Einwage: 298 mg. Verbrauch: 26,3 ml 0,1n- AgNO_3 ($F=1,018$).

Dies entspricht 94,9 mg Cl oder 31,86 % Cl. Theoretischer Chlorgehalt: 27,57 % Cl. Es wurde zuviel Chlor gefunden, da der entstandenen Verbindung noch Thionylchlorid beigemischt war.

Präparat 7

Darstellung von Tertiär-Butylhydroperoxidaluminium

Man geht vom Aluminiumchlorid aus:



Da sich die Ausgangsprodukte in Äther lösen, das gewünschte Aluminiumsalz in Äther aber schwer löslich ist, verwendet man zweckmäßig Äther als Lösungsmittel.

Ansatz: 49,492 mMol AlCl_3 (6,6g)

55,479 mMol t-BuOOH (5g)

200 ml Äther

Zu der Lösung von Tertiär-Butylhydroperoxid in Äther ließ man unter Umrühren bei Zimmertemperatur die Lösung von Aluminiumchlorid in Äther zufließen. Dabei fiel ein weißer voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Das Salz ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht löst es sich dagegen in Wasser und in Dimethylformamid.

Präparat 8

Darstellung von Disulfurylchlorid

Disulfurylchlorid stellt man heute ^{61,62)} vorwiegend durch Umsetzung von Schwefeltrioxid mit Kohlenstofftetrachlorid dar:



Ansatz: 3,747 Mol SO_3 (300g)

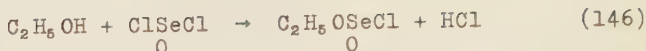
3,718 Mol CCl_4 (572g)

Das Präparat wurde genau nach der Vorschrift in der Literatur angefertigt. Ausbeute: 213 g $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ = 26,43 % Ausbeute berechnet auf die Menge an eingesetztem SO_3 .

Präparat 9

Darstellung von Chloroselenigsäureäthylester

Seleninylchlorid reagiert mit Äthanol zu:



Es wurde genau nach der Vorschrift in der Literatur ^{63,64)} verfahren. Analyse: Einwage 157,7 mg. Se gefunden: 68,9 mg. Dies entspricht 43,69 % Se. Theoretischer Se-Gehalt der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSe(O)Cl}$: 44,99 % Se.

Präparat 10

Darstellung von Selentrioxid

Am besten hat sich die Darstellung aus Kaliumselenat und Schwefeltrioxid erwiesen, die zwar keine großen Ansätze erlaubt, dafür aber mit der Zeit doch kleine Mengen dieser Substanz herzustellen gestattet:



Das Präparat wurde nach der Vorschrift in der Literatur ⁶⁵⁾ hergestellt. Nach Überwindung zahlreicher experimenteller Schwierigkeiten, lief das Herstellungsverfahren reibungslos ab. Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten geregelt.

Präparat 11

Darstellung von Selentrioxid-Pyridin

Selentrioxid bildet mit Pyridin eine Anlagerungsverbindung:



Das Präparat wurde nach der Vorschrift in der Literatur ⁴⁵⁾ dargestellt. Es hatte einen Schmelzpunkt von +147°C. Die Ausbeute betrug 83,4 % der Theorie.

Präparat 12

Darstellung von wasserfreier Selensäure

Die Selensäure wurde durch Oxydation von Selendioxid mit Chlorsäure erhalten. Es wurde dabei nach den Vorschriften in der Literatur ^{66,42)} verfahren.

Ansatz: 438 g SeO_2 in 450 ml H_2O gelöst
285 g $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ in 1350 ml H_2O gelöst
81 g konz. H_2SO_4 in 150 ml H_2O gelöst
Ausbeute: 562 g H_2SeO_4 . Dies entspricht 98,21 % der Theorie.

Präparat 13

Darstellung von Kaliumselenat

Kaliumselenat wurde durch Neutralisation von Selensäure mit Kalilauge erhalten:

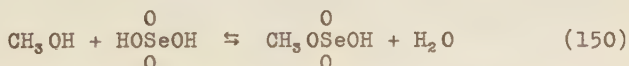


Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und das feste Salz noch 3 Stunden bei $+100^\circ\text{C}$ am Wasserstrahlvakuum stehen gelassen. Dann wurde das Kaliumselenat sorgfältig pulverisiert und nochmals 3 Stunden bei $+100^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Das Kaliumselenat muß für die Selentrioxiddarstellung völlig wasserfrei sein.

Präparat 14

Darstellung von Selensäuremethylester

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Selensäure mit Methanol:



Die Trennung von überschüssiger Selensäure wurde durch Zusatz von Bleicarbonat erreicht:



Im übrigen wurde das Präparat nach der Vorschrift in der Literatur ⁶⁷⁾ dargestellt.

Präparat 15

Darstellung von Tellurtetrachlorid

Tellurtetrachlorid wurde durch Überleiten eines trockenen

Chlorstromes über erhitztes Tellur erhalten:

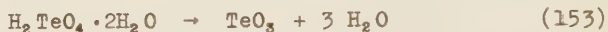


Die anschließende Destillation lieferte ein reines Produkt.

Präparat 16

Darstellung von Tellurtrioxid

Ortho-Tellursäure wurde durch Entwässern in Tellurtrioxid übergeführt:



Zu diesem Zweck wurde die Ortho-Tellursäure 30 Minuten auf +330°C erhitzt, wobei ein orangegelbes Pulver erhalten wurde.

Präparat 17

Darstellung von Kaliumtellurat

Dieses Salz wurde durch Vereinigung von 1 Mol Ortho-Tellursäure mit 2 Mol Kaliumhydroxid in wässriger Lösung erhalten:

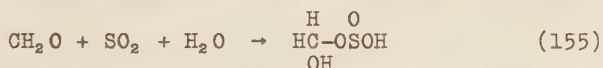


Zu diesem Zweck wurden die Ausgangsmaterialien Ortho-Tellursäure und Kaliumhydroxid genau eingewogen. Das Eindunsten des Wassers am Wasserstrahlvakuum bei +100°C lieferte ein weißes Salz der Zusammensetzung: $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

c) Analytische Verfahren

1. Nachweis von peroxoschwefliger Säure

Bei dem Nachweis gewisser Peroxosäuren des Schwefels wird oft das Problem auftauchen, wie man Wasserstoffperoxid neben Schwefeldioxid nachweist. Diese beiden Komponenten mögen vielleicht in bestimmten Substanzen nebeneinander beständig sein. Löst man diese Substanzen in Wasser auf, so tritt momentan Vereinigung zu Schwefelsäure auf. Trägt man nun aber eine solche Substanz in Formalin ein, so wird das Schwefeldioxid als Formaldehyd-schweflige Säure, auch Sulfiformin ⁶⁸⁾ genannt, gebunden:



während das Wasserstoffperoxid frei nachweisbar ist und nicht mit der Formaldehyd-schwefligen Säure reagiert.

Um zu erkennen, inwieweit das Schwefeldioxid vom Formalin gebunden wird, wurden folgende Versuche angestellt:

In eine Formalinlösung wurde eine gewisse Menge wässrige Schwefeldioxidlösung eingetragen und darauf noch eine bestimmte Menge Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt. Der Gehalt des noch vorliegenden Schwefeldioxids wurde mit Jodlösung bestimmt, frei vorliegendes Wasserstoffperoxid wurde mit Titanylsulfat erkannt. Es wurde ferner noch die Stabilität der Verbindung im sauren und alkalischen Medium und bei höherer Temperatur geprüft. Die Versuchsergebnisse (siehe Tabelle) lassen folgende Tatsachen erkennen:

1. Schwefeldioxid wird von Formalin zum Teil gebunden und wirkt dann nicht mehr reduzierend auf Jod und Wasserstoffperoxid.
2. In einer Lösung die Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid im Molverhältnis 5:1 enthält, wird durch 25 ml Formalin das Schwefeldioxid so weitgehend gebunden, daß mit Titanylsulfat freies Wasserstoffperoxid nachweisbar ist. Liegt also eine Verbindung vor, die die Gruppierung der peroxoschwefligen Säure enthält ($\text{SO}_2:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$), so müßte beim Eintragen dieser

Verbindung in Formalin das Wasserstoffperoxid in jedem Fall frei nachweisbar sein.

3. Durch steigende Säure- oder Alkalimengen wird immer weniger Schwefeldioxid durch Formalin gebunden.

4. Bei Temperaturerhöhung wird die Bindung von Schwefeldioxid an Formalin erheblich geschwächt.

ml CH ₂ O	ml SO ₂	ml H ₂ O ₂	ml 2n- H ₂ SO ₄	ml 2n- NaOH	t in °C	ml 0,1n J ₂	ml TiOSO ₄	mMol SO ₂	mMol H ₂ O ₂	Auf 1 Mol H ₂ O ₂ berechnet Mol SO ₂ Mol H ₂ O ₂	
40 %	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH	°C	J ₂					
0	10	0	0	0	20	34,5	-	1,7	0	-	-
10	10	0	0	0	20	4,5	-	1,7	0	-	-
10	10	1	0	0	20		-	1,7	0,33	5,15	1
25	10	1	0	0	20		+	1,7	0,33	5,15	1
10	10	2	0	0	20		+	1,7	0,66	2,58	1
0	10	3	0	0	20	14,9		1,7	0,99	1,717	1
2	10	3	0	0	20	3,9		1,7	0,99	1,717	1
2	10	3	1	0	20	9,3		1,7	0,99	1,717	1
2	10	3	10	0	20	10,9		1,7	0,99	1,717	1
2	10	3	20	0	20	12,2		1,7	0,99	1,717	1
10	3	1	0	0,1	20		+	1,19	0,79	1,502	1
10	3	1	0	0,9	20		+	1,19	0,79	1,502	1
10	3	1	0	1,0	20		-	1,19	0,79	1,502	1
10	3	1	0	0	24		+	1,19	0,79	1,502	1
10	3	1	0	0	66		+	1,19	0,79	1,502	1
10	3	1	0	0	82		-	1,19	0,79	1,502	1

2. Qualitative Nachweisreaktionen

Es wurden jeweils 1 ml 5 %ige Lösungen der Substanzen zu 2 ml des Nachweisreagenzes gesetzt. Es bedeutet:

F = Färbung

N = Niederschlag

E = Eigenfarbe des Nachweisreagenzes

Nr.	Reagenz	H_2O_2	HO_3SOOSO_3H	H_2SO_5 (unrein)
<u>Reaktionen für</u> <u>HO_3SOOSO_3H:</u>				
1	Sulfanilsäure	-	gelbrote F	-
2	Strychninnitrat	-	weißer N	-
3	$CuSO_4 + Py$	E	blauer N	E
4	$NiSO_4 + NaOH$	E	schwarzer N	E
5	$KCr(SO_4)_2 + AgNO_3$	E	gelbe F	E
6	Safranin T	E	orange F	E
7	Benzidiniumacetat	-	schwarzer N	-
<u>Reaktionen für H_2SO_5:</u>				
8	$KJ + Na_2S_2O_3$	wenig J_2	-	viel J_2
9	$KBr + Benzol$	-	-	dunkelgelbe F
<u>Reaktionen für H_2SO_5</u> <u>und HO_3SOOSO_3H:</u>				
10	Na-diphenylamin-sulfonat	-	hellgrüne F	hellgelbe F
11	Anilinwasser + Äther	-	orange F	hellgrüne F
<u>Reaktionen für H_2O_2</u> <u>und H_2SO_5:</u>				
12	Titanylsulfat	orangerote F	-	orangerote F
13	Kaliumdichromat + Äther	dunkelblaue F	-	dunkelblaue F
14	Bleiacetat + NaOH	schwarzer N	-	hellbrauner N
15	Vanillin	hellrote F	-	hellrote F
16	Bleisulfid	weißer N	schwarzer N	weißer N
17	$KMnO_4$	farblos	E	farblos
18	Ni_2O_3	farblos	schwarzer N	farblos

Weitere Reaktionen:

19 KSCN + FeSO ₄	dunkelrote F	dunkelrote F	dunkelrote F
20 K ₄ [Fe(CN) ₆] + FeSO ₄	schwarzer N	blauer N	blauer N
21 MnSO ₄ + NaOH	schwarzer N	schwarzer N	schwarzer N
22 KSCN fest	dunkelgelbe F	hellgelbe F	gelbe F
23 CuSO ₄ + NaOH	schwarzer N	E	schwarzer N
24 Weinsäure + FeSO ₄	gelbe F	gelbe F	gelbe F
25 Weinsäure + FeSO ₄ + NaOH	violette F	blaue F	violette F
26 Phenol + FeSO ₄	braune F	brauner N	braunrote F
27 p-Phenylendiamin	violette F	violette F	violette F
28 BaCl ₂	-	-	weiße Trübung
29 Co(NO ₃) ₂ + NaOH	brauner N	schwarzer N	schwarzer N
30 α-Naphtol	orange F	-	dunkelrote F
31 Brucin	orange F	blaue F	dunkelblaue F
32 Diphenylamin	hellblaue F	blaue F	dunkelblaue F
33 (NH ₄) ₂ MoO ₄	hellgelbe F	-	gelbe F
34 Bi(NO ₃) ₃ + NaOH	hellgelber N	gelber N	gelber N
35 Anilinsulfat + Kaliumdichromat	blauviolette F	-	blauviolette F

Zusammenfassung

Nachweisreagenz	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₅	HO ₃ SOOSO ₃ H	H ₂ SeO ₄
Titanylsulfat	gelbe F	-	-	-
Ammoniumvanadat	rote F	-	-	-
Ammoniummolybdat	gelbe F	-	-	-
Kaliumdichromat + Äther	blaue F	-	-	-
Kaliumpermanganat	farblos	E	E	E
Kaliumjodid	-	schwarze F	-	-
KBr + Benzol	-	gelbe F	-	-
Anilin + Äther	-	grüne F	-	-
Strychninnitrat	-	-	weißer N	-
CuSO ₄ + Pyridin	-	-	blauer N	-
Benzidiniumacetat	-	-	blauer N	-
Bariumchlorid	-	-	-	weißer N

Letztere Zusammenfassung wurde unter der Annahme gemacht, daß reine Substanzen vorliegen (vor allem unzersetzte Peroxomonschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure).

3. Bestimmung von Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid

Eine Kaliumpermanganatlösung wird sowohl von Schwefeldioxid als auch von Wasserstoffperoxid entfärbt. Eine Jodlösung wird aber nur von Schwefeldioxid entfärbt, nicht von Wasserstoffperoxid. Das in der Jodlösung enthaltene Kaliumjodid wird von Wasserstoffperoxid sogar langsam zu Jod oxydiert. So können wir auf eine einfache Weise Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid qualitativ und quantitativ bestimmen.

4. Bestimmung von Schwefelsäure in Äther

Fuchsin verändert unter dem Einfluß von Mineralsäuren seine Farbe. Als wasserfreies Lösungsmittel wurde Dioxan verwendet, in dem sich Fuchsin mit dunkelblauer Farbe löst. Man bereite sich zunächst eine Auflösung von 100 %iger Schwefelsäure in Äther, die man in wässriger Lösung gegen Natronlauge einstellt. Diese Schwefelsäure-Ätherlösung dient zur Einstellung einer Pyridin-Ätherlösung. Man legt die Schwefelsäurelösung vor und titriert mit der Pyridinlösung. Ab und zu setzt man einen Tropfen der Fuchsin-Dioxanlösung zu. Den Endpunkt erkennt man an einem Farbumschlag von Gelb nach Blau. Nach diesem Verfahren lassen sich nun beliebige Schwefelsäure-Ätherlösungen mit der Pyridin-Ätherlösung titrieren. Diese Methode beansprucht nicht, exakt genaue Werte zu liefern, leistet aber für rohe Abschätzungen sehr gute Dienste.

5. Bestimmung von Tertiär-Butylhydroperoxid

Tertiär-Butylhydroperoxid und andere organische Peroxide lassen sich nicht wie Wasserstoffperoxid durch Titration mit einer Kaliumpermanganatlösung bestimmen. Eine Kaliumpermanganatlösung wirkt nämlich kaum oxydierend auf Tertiär-Butylhydroperoxid, auch würden bei der Titration die organischen Gruppen stören. Man verfährt deshalb nach der in der

Literatur ⁶⁹⁾ angegebenen Vorschrift, nach der die Substanz mit Natriumjodid in Isopropanol-Eisessig umgesetzt wird und die entstandene Menge Jod mit einer Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

6. Quantitative Bestimmung von Peroxosäuren

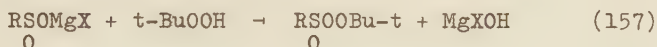
Peroxomonoschwefelsäure und damit auch Peroxomonoselensäure und Peroxomonotellursäure unterscheiden sich von Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure, Selensäure und Tellursäure durch die Fähigkeit, momentan aus Jodiden und Bromiden die Halogene in Freiheit zu setzen ^{70,10)}. Setzt man also die Peroxosäuren mit Kaliumjodid um und titriert schnell mit einer Natriumthiosulfatlösung, so kann die Menge der enthaltenen Peroxosäure quantitativ bestimmt werden. Eine nach einiger Zeit auftretende Jod-Bildung ist dann den anderen obigen Reagenzien, vor allem dem Wasserstoffperoxid zuzuschreiben.

E. Zusammenfassung

I. Peroxosäuren des Schwefels

1. Versuche zur Darstellung einer Peroxosulfoxylsäure

Zur Darstellung von Derivaten dieser Säure wurden zwei Wege beschritten:



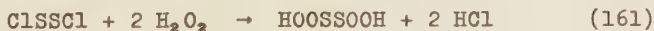
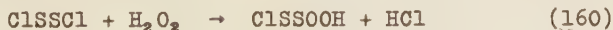
und:



Während bei der ersten Reaktion Oxydation bis zur Stufe des Sulfats stattfand, konnte bei der zweiten Reaktion keine Oxydation durch Sauerstoff festgestellt werden. Bei beiden Reaktionen konnte kein Nachweis für das Vorliegen einer Peroxogruppe erbracht werden.

2. Versuche zur Darstellung einer diperoxothioschwefligen Säure

Dischwefeldichlorid könnte mit Wasserstoffperoxid folgende Reaktionsprodukte liefern:



Als Reaktionsprodukte entstanden aber Schwefelsäure, Thiochwefelsäure, Chlorwasserstoff und Schwefel.

3. Versuche zur Darstellung einer peroxoschwefligen Säure

a) Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid

Die Reaktion von wasserfreiem Schwefeldioxid mit 100 %igem Wasserstoffperoxid führte, gleichgültig ob man ohne

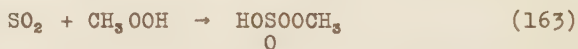
Lösungsmittel, in Äther oder in Wasser arbeitete, stets zu Schwefelsäure:



Es konnte nicht festgestellt werden, ob peroxoschweflige Säure als Zwischenprodukt auftrat. Die Reaktion setzte bei etwa -40°C ein. Es bestand nun die Möglichkeit, daß sich unterhalb dieser Temperatur peroxoschweflige Säure gebildet hatte. Ein Abfangen der peroxoschwefligen Säure durch Salzbildung mit Ammoniak oder Pyridin bei Temperaturen unter -40°C zeigte keinen Erfolg. Es entstand schon bei -78°C Ammoniumsulfat bzw. Pyridiniumsulfat.

b) Schwefeldioxid und Methylhydroperoxid

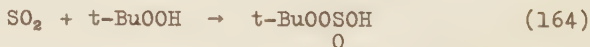
Anstelle der erwarteten Verbindung:



entstanden als Reaktionsprodukte Schwefelsäure, Methanol und Ozon.

c) Schwefeldioxid und Tertiär-Butylhydroperoxid

Die beabsichtigte Darstellung von:



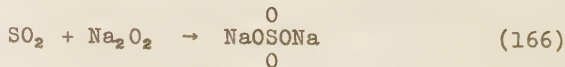
konnte nicht verwirklicht werden. Es entstanden als Reaktionsprodukte Schwefelsäure, Tertiär-Butanol und dessen Ester.

d) Schwefeldioxid und Natriumperoxid

Anstelle der gewünschten Verbindung:

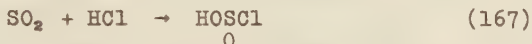


trat ab einer Temperatur von $+20^\circ\text{C}$ heftige Reaktion auf unter Bildung von Natriumsulfat:



e) Chloroschweflige Säure und Wasserstoffperoxid

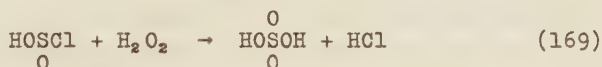
Ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid reagierte nicht wie chloroschweflige Säure:



und ergab mit Wasserstoffperoxid keine peroxoschweflige Säure:

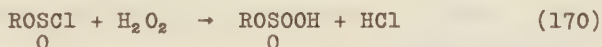


sondern Schwefelsäure und Chlorwasserstoff:



f) Chloroschwefligsäureisobutylester und Wasserstoffperoxid

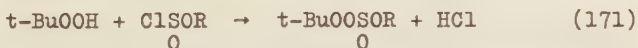
Die geplante Umsetzung:



lieferte als Reaktionsprodukte Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Isobutanol.

g) Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxid

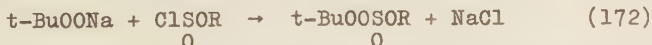
Auch hier erhielt man anstelle des gewünschten Reaktionsproduktes:



die Substanzen Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Alkohole und Ester.

h) Chloroschwefligsäureisobutylester und Tertiär-Butylhydroperoxidnatrium

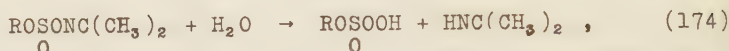
Auch der Einsatz von Salzen des Tertiär-Butylhydroperoxids:



führte nicht zum Erfolg. Es wurden erhalten: Schwefelsäure, Natriumchlorid, Alkohole und Ester.

i) Chloroschwefligsäureester und Oxime

Die in der Literatur beschriebene Umsetzung:



insbesondere die Reaktion nach letzterer Gleichung, konnte nicht reproduziert werden.

k) Zusammenfassung:

Obwohl durch die Versuche von J. HALPERIN und H. TAUBE beim Umsatz von schwefliger Säure mit isotopenmarkiertem Wasserstoffperoxid die Existenz der peroxoschwefligen Säure als Zwischenprodukt bewiesen wurde, konnte die peroxoschweflige Säure durch die angeführten Versuche weder isoliert noch chemisch nachgewiesen werden. Es fand stets Oxydation zur Stufe des sechswertigen Schwefels statt.

4. Versuche zur Darstellung einer diperoxoschwefligen Säure

a) Thionylchlorid und Wasserstoffperoxid

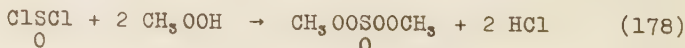
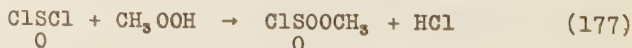
Die gewünschten Reaktionen:



lieferten als Reaktionsprodukte Schwefelsäure und Chlorwasserstoff.

b) Thionylchlorid und Methylhydroperoxid

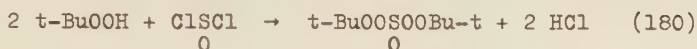
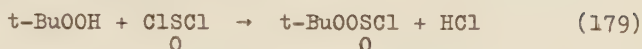
Die Verwendung von Methylhydroperoxid:



lieferte auch keine anderen Reaktionsprodukte als Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Methanol.

c) Thionylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid

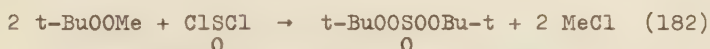
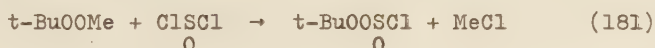
Auch das Tertiär-Butylhydroperoxid:



brachte keine Abänderung des Reaktionsverlaufes. Hier traten Schwefelsäure, Tertiär-Butanol und dessen Ester als Reaktionsprodukte auf.

d) Thionylchlorid und Salze des Tertiär-Butylhydroperoxids

Die Verwendung des Natrium- und Aluminiumsalzes in den Reaktionen:



lieferte als Reaktionsprodukte Schwefelsäure, Natrium- oder Aluminiumchlorid, Tertiär-Butanol und dessen Ester.

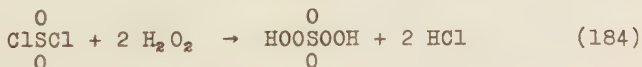
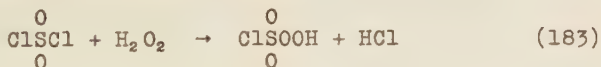
e) Zusammenfassung:

Auch bei der Substitution der Cl-Atome im Thionylchlorid durch Peroxogruppen fand stets Oxydation zur Stufe des sechswertigen Schwefels statt.

5. Versuche zur Darstellung einer Diperoxomonoschwefelsäure

a) Sulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid

Angestrebt wurden folgende Reaktionen:

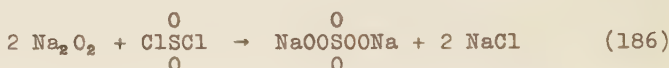
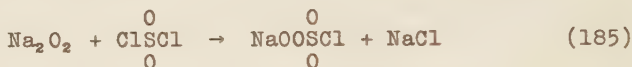


Ohne Lösungsmittel oder in Essigsäureanhydrid reagierten beide Substanzen bis +60°C nicht miteinander. Verwendete man Äther als Lösungsmittel, so entstand Diäthylidendiperoxid

$\text{CH}_3-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OO} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH}_3$. Diese Reaktion ist so zu verstehen, daß Sulfurylchlorid mit dem Diäthyläther reagiert, die so entstehende Reaktionsmischung liefert dann mit dem Wasserstoffperoxid das Diäthylidendiperoxid. Diese Reaktion stellt gleichzeitig eine neue und zeitsparende Methode zur Darstellung von Diäthylidendiperoxid dar.

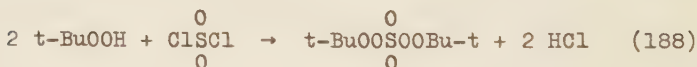
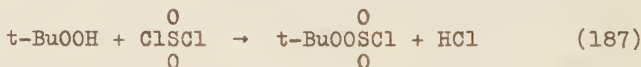
b) Sulfurylchlorid und Natriumperoxid

Beide Substanzen reagierten in Petroläther als Lösungsmittel selbst bei +60°C nicht miteinander. Geplant waren die Reaktionen:



c) Sulfurylchlorid und Tertiär-Butylhydroperoxid

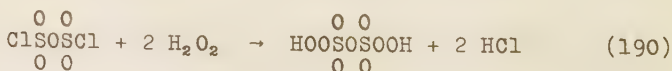
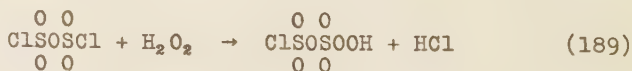
Es waren folgende Reaktionen beabsichtigt:



Ganz im Gegensatz zu der Reaktionsträgheit von Wasserstoffperoxid, reagierte Tertiär-Butylhydroperoxid schon bei etwa -70°C heftig mit Sulfurylchlorid.

6. Versuche zur Darstellung einer Diperoxodischwefelsäure

Disulfurylchlorid und Wasserstoffperoxid könnten folgende Reaktionen eingehen:

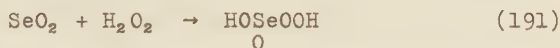


Ohne Lösungsmittel trat aber bei Raumtemperatur keine Reaktion ein, in Äther als Lösungsmittel entstand wie beim Sulfurylchlorid Diäthylidendiperoxid.

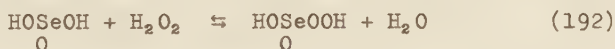
II. Peroxosäuren des Selen

7. Darstellung der peroxoselenigen Säure

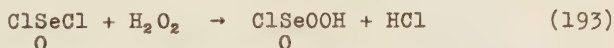
Die Vereinigung von Selendioxid mit 100 %igem Wasserstoffperoxid lieferte nur in sehr geringem Maße die peroxoselenige Säure:



Schon wesentlich konzentriertere wässrige Lösungen von peroxoseleniger Säure erhielt man beim Vermischen der wässrigen Lösungen von seleniger Säure mit Wasserstoffperoxid:

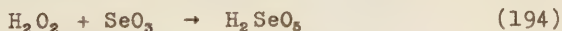


Bei der Reaktion von 100 %igem Wasserstoffperoxid mit Seleninylchlorid entstand das Säurechlorid der peroxoselenigen Säure in nicht ganz reiner Form:

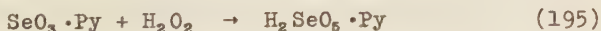


8. Darstellung der Peroxomonoselensäure

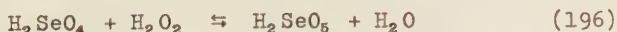
Während die Reaktion von Selentrioxid mit 100 %igem Wasserstoffperoxid:



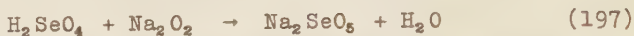
ferner die Umsetzung von Selentrioxid-Pyridin mit 100 %igem Wasserstoffperoxid:



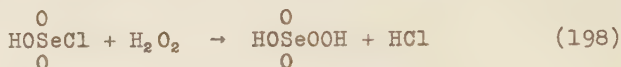
sowie die Umsetzung von Selensäure mit Wasserstoffperoxid sowohl in Äther als auch in Wasser als Lösungsmittel:



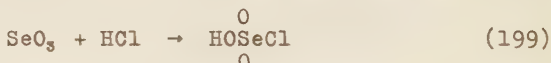
und weiterhin noch die Auflösung von Natriumperoxid in etwa halbkonzentrierter Selensäure:



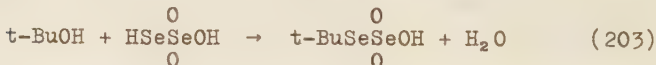
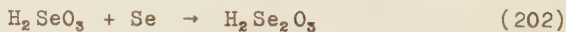
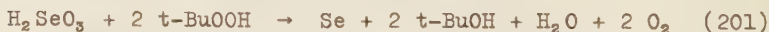
stets nur (evtl. nach Wasserzusatz) zu mehr oder minder konzentrierten wässrigen Lösungen der Peroxomonoselensäure führten, konnte erstmalig durch Umsetzung von Chloroselensäure mit 100 %igem Wasserstoffperoxid die reine Peroxomonoselensäure erhalten werden:



Die als Ausgangsprodukt benötigte Chloroselensäure wurde ebenfalls erstmalig durch Umsetzung von Selentrioxid mit Chlorwasserstoff erhalten:



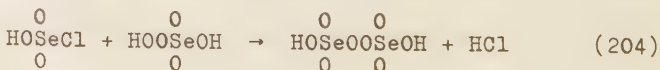
Fernerhin wurde durch Umsatz von Tertiär-Butylhydroperoxid mit Selensäure erstmalig ein Derivat der Selenoselensäure in reiner Form erhalten:



Die so dargestellte Tertiär-Butyl-Selenoselensäure lieferte ähnliche Reaktionen wie die Thioschwefelsäure.

9. Versuche zur Darstellung einer Peroxodiselensäure

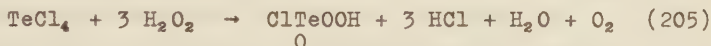
Ein Versuch durch Umsetzung von Chloroselensäure mit Peroxomonoselensäure zu der Peroxodiselensäure zu gelangen, schlug fehl:



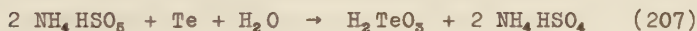
III. Peroxosäuren des Tellurs

10. Versuche zur Darstellung einer peroxotellurigen Säure

Lediglich bei der Perhydrolyse von Tellurtetrachlorid erhielt man geringe Anzeichen für die Bildung eines Säurechlorids der peroxotellurigen Säure:



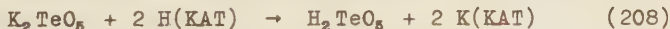
Bei dieser Gelegenheit wurde auch festgestellt, daß sich elementares Tellur in konzentrierten Ammoniumperoxodisulfatlösungen ohne weiteres auflöst:



Da sich Selen in einer solchen Lösung nicht löst, kann diese Tatsache zur Trennung des Selens vom Tellur dienen.

11. Darstellung der Peroxomonotellursäure

Während zahlreiche Versuche auf diesem Gebiet fehlschlagen, konnte erstmalig beim Durchlaufenlassen einer wässrigen Kaliumperoxomonotelluratlösung durch den Kationenaustauscher Lewatit S 100 eine von Verunreinigungen freie wässrige Lösung von Peroxomonotellursäure erhalten werden:



12. Darstellung der Ausgangsstoffe

Die in dieser Arbeit beschriebene Methode der Trocknung einer Wasserstoffperoxid-Ätherlösung mit Chlorcalcium und Phosphor-pentoxid und die darauffolgende Destillation des Wasserstoffperoxids, stellt eine neue und zeitsparende Methode der Gewinnung von 100 %igem Wasserstoffperoxid dar.

Übersicht über die Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit konnte eine neue und zeitsparende Methode zur Darstellung von Diäthylidendiperoxid gefunden werden. Ferner wurde ein neues zeitsparendes Verfahren zur Darstellung von 100 %igem Wasserstoffperoxid entwickelt. Auch konnten zum ersten mal die noch etwas verunreinigte chloroperoxoselenige Säure und relativ konzentrierte wässrige Lösungen der peroxoselenigen Säure erhalten werden. Die Peroxomonoselensäure wurde im Verlaufe dieser Arbeit zum ersten mal in reinem Zustand erhalten. Im Zusammenhang mit der Darstellung dieser Substanz konnte auch die bislang noch unbekannte Chloroselensäure dargestellt werden. Weiterhin konnte erstmalig die Tertiär-Butylselenoselensäure dargestellt werden. Die frei noch unbekannte Peroxomonotellursäure wurde erstmals in wässriger Lösung erhalten.

F. Literaturverzeichnis

- 1) M.Schmidt, Z.anorg.Ch. 289, 158, [1957]
- 2) H.Berthelot, Ber. 12, 275, [1879]
- 3) H.Marshall, J.Chem.Soc. 59, 771, [1891]
- 4) H.Caro, Z.ang.Ch. 11, 845, [1898]
- 5) H.Mengers, Dissert. Berlin [1901]
- 6) L.M.Dennis, O.W.Brown, J.Am.Soc. 23, 358, [1901]
- 7) L.M.Dennis, J.P.Koller, J.Am.Soc. 41, 964, [1919]
- 8) E.Mulder Rec.Trav.chim. 22, 387, [1903]
- 9) J.D'Ans, W.Friederich, Ber. 43, 1880, [1910]
- 10) J.D'Ans, W.Friederich, Z.anorg.Ch. 73, 325, [1912]
- 11) F.Fichter, K.Humpert, Helv.chim.Acta 6, 640, [1923]
- 12) R.R.Le G.Worsley, H.B.Baker, J.Chem.Soc. 123, 2874, [1923]
- 13) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Selen Teil B, Syst. No.10, 146, [1949]
- 14) G.F.Hoffmann, V.Lenher, J.Am.Soc. 51, 3177, [1929]
- 15) J.Meyer, A.Pawletta, Ber. 60, 985, [1927]
- 16) E.Montignie, Z.anorg.Ch. 253, 90, [1945]
- 17) J.Halperin, H.Taube, J.Am.Soc. 74, 380, [1952]
- 18) G.Mitra, G.H.Cady, Z.ang.Ch. 72, 87, [1960]
- 19) C.Walling, S.A.Buckler, J.Am.Soc. 77, 6032, [1955]
- 20) E.R.S.Winter, H.V.A.Briscoe, J.Am.Soc. 73, 496, [1951]
- 21) A.G.Davies, R.Feld, J.Chem.Soc. 1956, 665
- 22) K.Gleu, R.Hubold, Z.anorg.Ch. 223, 305, [1935]
- 23) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Oxide des Schwefels, 319, [1953]
- 24) Monographie über das Wasserstoffperoxid (Halle), O.Kausch, 11, [1938]
- 25) Houben Weyl, Sauerstoffverbindungen III, 33, [1952]
- 26) G.L.Matheson, O.Maass J.Am.Soc. 51, 674, [1929]
- 27) M.Goehring, Scient.Chim. 9, 138, [1957]
- 28) O.Maass, W.H.Hatcher, J.Am.Soc. 44, 2472, [1922]
- 29) P.Melikoff, L.Pissarjewsky, Ber. 31, 152, [1898]
- 30) H.W.Albu, H.D.Graf v. Schweinitz, Ber. 65, 735, [1932]
- 31) A.Rieche, F.Hitz, Ber. 62, 2458, [1929]

- 32) Gmelin, Oxide des Schwefels, 289, [1953]
- 33) Gmelin, Oxide des Schwefels, 297, [1953]
- 34) G.Zinner, Z.ang.Ch. 69, 480, [1957]
- 35) G.Zinner, Z.ang.Ch. 69, 204, [1957]
- 36) F.B.Dudley, G.H.Cady, J.Am.Soc. 79, 513, [1957]
- 37) A.Rieche, Z.ang.Ch. 70, 251, [1958]
- 38) A.Rieche, R.Meister, Ber. 72, 1933, [1939]
- 39) A.Rieche, R.Meister, Z.ang.Ch. 49, 101, [1936]
- 40) A.Rieche, Ber. 64, 2328, [1931]
- 41) J.Meyer, K.Heider, Ber. 48, 1154, [1915]
- 42) L.J.Gilbertson, G.B.King, J.Am.Soc. 58, 180, [1936]
- 43) F.Raschig, Ber. 40, 4580, [1907]
- 44) H.Ahrle, Z.ang.Ch. 22, 1713, [1909]
- 45) K.Dostal, J.Krejci, Z.anorg.Ch. 296, 29, [1958]
- 46) Gmelin, Selen B, Syst. No.10, 108, [1949]
- 47) Gmelin, Barium, Syst. No.30, 293, [1932]
- 48) J.Meyer, W.Wagner, J.Am.Soc. 44, 1032, [1922]
- 49) J.Meyer, W.Wagner, Ber. 55, 690, [1922]
- 50) G.Mitra, A.K.Ray, Sci. and Cult. 20, 351, [1955]
referiert: Ch.Zentr.Blatt 127, 7471, [1956]
- 51) G.A.Barbieri, F.Calzolari, Z.anorg.Ch. 71, 353, [1911]
- 52) C.v.Girsewald, Ber. 45, 2571, [1912]
- 53) Handb. der Präp. Anorg. Ch. G.Brauer 139, [1960]
- 54) Houben Weyl, Sauerstoffverbindungen III, 34, [1952]
- 55) Houben Weyl, Sauerstoffverbindungen III, 6, [1952]
- 56) N.A.Milas, D.M.Surgenor, J.Am.Soc. 68, 205, [1946]
- 57) M.Bassey, C.A.Bunton, A.G.Davies, T.A.Lewis, D.R.Liewellyn
J.Chem.Soc. 1955, 2471
- 58) Houben Weyl, Sauerstoffverbindungen III, 36, [1952]
- 59) A.Stähler, E.Schirm, Ber. 44, 319, [1911]
- 60) L.C.Bateman, E.D.Hughes, C.K.Ingold, J.Chem.Soc. 1944, 243
- 61) Handb. der Präp. Anorg. Ch. G.Brauer, 350, [1960]
- 62) W.Prandtl, P.Borinski, Z.anorg.Ch. 62, 24, [1909]
- 63) A.Michaelis, B.Landmann, Lieb.Ann. 241, 150, [1887]
- 64) Houben Weyl, S-Se-Te-Verbindungen 1123, [1955]
- 65) H.A.Lehmann, G.Krüger, Z.anorg.Ch. 267, 324, [1952]
- 66) J.Meyer, H.Moldenhauer, Z.anorg.Ch. 116, 193, [1921]

- 67) J.Meyer, W.Wagner, Ber. 55, 1216, [1922]
- 68) Beilstein 1, 2, 643, [1941]
- 69) D.Wagner, R.H.Smith, E.D.Peters, Analyt.Chem. 19, 976,
[1947]
- 70) E.H.Riesenfeld, W.Mau, Ber. 44, 3589, [1911]

Lebenslauf

Als Sohn des Bank-Obersekretärs Paul Bornmann wurde ich am 27. Mai 1929 in Augsburg geboren. Nach fünf Klassen Volksschule trat ich im Jahre 1940 in das Realgymnasium in Augsburg ein, wo ich im Jahre 1949 nach der 9. Klasse die Reifeprüfung ablegte. Anschließend begann ich das Studium der Chemie an der Universität in München. Im Jahre 1954 legte ich an dieser Universität das Diplom-Vorexamen und im Jahre 1957 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. In der Zeit von Juni 1957 bis Februar 1961 führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.

